

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE
UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie
und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft**/Unter Mit-
wirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD

(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURTA. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Sørensen, S. P. L. (mit 1 Abb.) 129
Monval, P. M., und J. Quiquerez (Rom),
In zwei Schichten getrennte Flüssigkeits-
gemische und kritische Opaleszenz 140

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen
Instituts der Universität Leipzig.

Ostwald, Wo. (Leipzig), Elektrolytadsorption
und Aktivitätskoeffizient. III. Die Ad-
sorption von Neutralsalzen. Erste Mit-
teilung (mit 15 Abb.) 144

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität
Sofia.

Balarew, D., und N. Kolarow (Sofia), Der
disperse Bau der festen Realsysteme und
seine thermodynamische Begründung (mit
12 Abb.) 161

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche
Kunstzede Industrie Breda, Holland.

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken, Holland),
Ansatz zu einer rationellen Theorie des
Kraft-Dehnungsdiagrammes der Hydrat-
zellulose und deren experimentelle Prü-
fung (mit 7 Abb.) 172

Aus dem Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität
zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik
und Chemie, Osaka (Japan).

Sata, N. (Osaka, Japan), Über die Wirkung
von Ultraschallwellen auf die Kolloid-
erscheinungen. VI. Mitteilung: Über den
Einfluß von Ultraschall auf das Drehungs-
vermögen von hochmolekularen Substanzen
kolloider Natur. 2. Versuche an Tannin-
lösungen 182

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Deutschen Cellu-
loid-Fabrik Eilenburg.

Wehr, W., Beiträge zur Kenntnis der Alte-
rungserscheinungen und der Molekül-
größen von Kettenkomplexen in Lösung
(mit 3 Abb.) 185

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen
Hochschule Darmstadt.

Küntzel, A., und K. Doehner (Darmstadt),
Untersuchungen über die Verkleisterung
der Stärke. 5. Quantitative Bestimmung
der Verkleisterungswärme (mit 4 Abb.) 209

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess,
und dem Institut für Zellwollforschung, Berlin-Dahlem.

Philippoff, W., und H. E. Krüger (Berlin-
Dahlem), Über die Viskositäts-eigenschaf-
ten von Viskoselösungen (mit 5 Abb.) 215

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Hedvall, J. A., und G. Cohn (Göteborg),
Reaktionen im festen Zustand (mit 6 Abb.) 224

Referate:

I. Grenzschichtforschung 241
II. Film- und Fadenforschung 241
III. Kolloidforschung 242
IV. Methoden, Apparate und Analyse 243
V. Mineralogie und Agrikulturchemie 244
VI. Biochemie und Medizin 244
VII. Technische Kolloidforschung 245

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Bücherbesprechungen:

Volmer, M., Kinetik der Phasenbildung . . .	247
Innes, D. A. Mc, The Principles of Electro-chemistry	249
Runge, F. F., Hauswirtschaftliche Briefe, Teil I, II, III	249
Ott, Dr. G. M., Anorganische Chemie Bd. 5; Organische Chemie Bd. 6	250

Bergmann, Dr. L., Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik	250
Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie	250

Patent-Teil

Machu, W. (Wien), Künstliche poröse Metallkörper	251
--	-----

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Horia, C., Fibrosität, Wachstum und Deformation von Fäden von Alkalimetallen.	Machu, W., Gesinterte hochschmelzende Hartstoffe.
Angelescu, E., und V. Ciortan, Beiträge zur Kolloidchemie der Systeme: Seifen — Kresol — Wasser, IV.	Sauer, E., und W. Aldinger, Oberflächenspannung und Schaumbildung bei Glutininlösungen.
Wehr, W., Beiträge zur Kenntnis der Alterungserscheinungen und der Molekülgrößen von Kettenkomplexen in Lösung (Schluß).	Kellermann, A., und E. Lange, Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen. II., III.
Joly, M., Die Viskosität monomolekularer Oberflächenfilme.	Manegold, E., und K. Solf, Über Kapillarsysteme XIX., 9.
Manegold, E., und K. Kalauch, Über Kapillarsysteme XXII., 4. Über die Herstellung und Kennzeichnung elektropositiver Membranen.	Swyngedauw, J., Elektrolyse und Elektroosmose in Gelatine.
Hüttig, G. F., und G. Markus, Der Übergang von γ -Aluminiumoxyd in α -Aluminiumoxyd und seine Beeinflussung durch die Anwesenheit von Fremdgasen. (Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 116. Mitteilung.)	Hoffmann, K., Grundzüge der optischen Abbildung durch Elektronen und Anwendungen (Elektronenmikroskopie).
Kulkarni, B. S., und S. K. K. Jatar, Aktivierung und reinigende Eigenschaften von Fullererde. 6. Teil: Adsorption von färbenden Bestandteilen durch Fullererde bei der Entfärbung von Ölen.	Balarew, D., und N. Kolarow, Der disperse Bau der festen Realsysteme und seine thermodynamische Begründung. II.
	Sata, N., und N. Naruse, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. V. Mitteilung: Über den Einfluß auf die Thixotropie. 2.
	Meyer, K. K., und E. Wolff, Viskosimetrische und osmotische Messungen an Nitrozellulosen.
	Meyer, K. A. G., Neue Arbeiten über Aerosole 1937—1938. (Staub, Rauch, Nebel.)

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Beihefte“ wird u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Löbering, J., Die kinetische Erforschung der Hochpolymeren, I.	Elöd, E., und Schachowskoy, Zur Theorie der mineralischen Gerbung.
Wannow, H. A., Über eine neue Methode zur quantitativen Koagulationsmessung.	

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-BI., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156872, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317 Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

S. P. L. Sørensen.

Am 12. Februar 1939 ist Professor S. P. L. Sørensen verschieden. Er erlebte noch in voller Gesundheit seinen 70. Geburtstag am 9. Januar 1938, der ihm eine Fülle von Ehrungen brachte. Einige Monate später erkrankte er plötzlich, und eine Operation konnte ihn nicht mehr völlig heilen. Seine Kraft nahm ab, obwohl er zäh dagegen ankämpfte, und gegen Ende Januar mußte seine Umgebung, und wohl auch er selbst, einsehen, daß die Krankheit hoffnungslos sei. Er starb still an einem Sonntagmorgen, umgeben von seiner Familie.

Mit S. P. L. Sørensen starb eine ganze Epoche dänischer biochemischer Forschung. Kraft seiner eigenartigen Begabung, die es ihm gestattete, bei seinen Untersuchungen sowohl nach Breite als nach Tiefe zu streben, errang er sich eine so hervorragende Stellung in der Wertschätzung der wissenschaftlichen Welt, daß der Abschluß seines Lebenswerkes wie ein Abbruch wirkt. Man kann sich eine Fortsetzung seiner Arbeit nach denselben Leitlinien nur schwer vorstellen. Die grenzenlose Geduld, mit der jede Einzelheit untersucht und begründet wurde, die seine Arbeiten so massiv machte und bewirkte, daß man nicht um sie herumgehen konnte, ist kein gewöhnlicher Zug in einer Wissenschaft, die sich oft mit qualitativen Betrachtungen begnügt. Gleichwohl hatte und hat er starken und lebendigen Einfluß auf die biochemische Forschung, und er wird diesen Einfluß noch lange Zeit behalten, nicht nur durch die Ergebnisse

seiner Arbeiten, sondern gerade durch sein wissenschaftliches Beispiel, dessen Mahnung zu Genauigkeit und Konsequenz.

Sørensen's erste Arbeiten waren rein präparativer und analytischer Art (abgesehen von einer historischen Untersuchung der Entwicklung des Radikalbegriffes, verfaßt als Lösung einer von der Kopenhagener Universität gestellten Preisaufgabe; der ausgesetzte Preis, eine goldene Medaille, wurde ihm im Jahre 1889 zuerkannt). Ein Teil dieser Arbeiten schließt sich an das Arbeitsgebiet seines Lehrers S. M. Jørgensen an. Alle sind gekennzeichnet durch große Gründlichkeit, Fleiß und Experimentierkunst. Besonders erwähnt seien seine Untersuchungen über die Darstellung reiner Strontiumverbindungen (die ihm 1896 zum zweitenmal die goldene Medaille der Universität einbrachten) und seine Habilitationsschrift (1899) mit



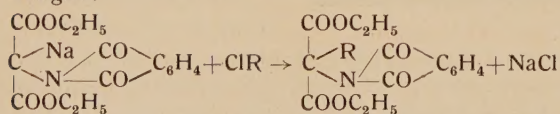
dem Titel: „Studien über Kobaltoxalate.“ Hierin wird unter verhältnismäßig geringem Raumaufwand eine Fülle von Angaben über Darstellung und Eigenschaften einer Anzahl von Komplexverbindungen mitgeteilt. Auffallend ist, wie verhältnismäßig arm an theoretischen Betrachtungen diese Arbeit ist. Der Grund hierfür ist sicher in dem damals noch nicht abgeschlossenen Streit zwischen Jørgensen und Werner zu finden. Sørensen stand hier natürlich auf der Seite seines Lehrers, aber man spürt unleugbar, daß er sich unsicher fühlte und seine Überlegungen daher auf das äußerste beschränkte. Dieser Mangel an Lust zum Theoretisieren war übrigens ein

für Sørensen charakteristischer Zug, der ihm sein Leben lang anhaftete.

Aus den letzten Jahren des Jahrhunderts stammt auch Sørensen's Untersuchung über Urtitersubstanzen. 1896—1897 erschien eine Abhandlung mit dem Titel: „Über die Anwendung des normalen Natriumoxalats zur Maßanalyse“, und dieser Arbeit folgte eine Reihe von Abhandlungen in der Z. analyt. Chem. (bis 1908), in welcher Sørensen zum Teil gemeinsam mit A. C. Andersen die Frage der Titersubstanzen sehr eingehend behandelte. Vor allem der Vergleich zwischen Natriumoxalat und Natriumkarbonat als Titersubstanzen ist mit einzigartiger Präzision ausgeführt und ergab bekanntlich die bessere Eignung des von Sørensen vorgeschlagenen Oxalates. Eine ähnliche Präzisionsarbeit führte Sørensen gemeinsam mit H. Bjørn-Andersen und A. Wöhlk aus, nämlich eine Untersuchung über die Bestimmung von Chlor und Salzen im Meerwasser (1902).

Aber die wirklich bahnbrechenden Untersuchungen wurden doch erst begonnen, nachdem Sørensen im Jahre 1901 als Vorstand der chemischen Abteilung ans Carlsberg-Laboratorium berufen worden war. Diese Arbeiten gliedern sich in folgende 4 Gruppen: a) Aminosäuresynthesen, b) analytische Arbeiten, c) Arbeiten über Wasserstoffionenkonzentration, d) Proteinstudien.

Die Aminosäuresynthesen wurden im Jahre 1902 begonnen. Schon damals interessierte Sørensen sich für Proteinstoffe, und er begann also ihre Bearbeitung von Grund auf, indem er ihre Bausteine einer durchgreifenden Untersuchung unterwarf. Den Ausgangspunkt bildete die von Gabriel ausgearbeitete Methode zur Synthese von Aminen mit Hilfe von Phthalimidkalium. Sørensen kuppelte Natriumphthalimidmalonsäureester mit verschiedenen Halogenverbindungen:



Die so entstandenen Verbindungen lieferten nach geeigneter Hydrolyse und CO_2 -Abspaltung Aminosäuren der Zusammensetzung: $\text{NH}_2\text{—CHR—COOH}$. Diese ungemein elegante Methode diente zur Synthese einer ganzen Reihe von Aminosäuren, von welchen namentlich Ornithin, Prolin und Arginin hervorgehoben seien. Als besonders wichtig ist die Darstellung der beiden Isomere

α Guanido — δ Aminovaleriansäure
und δ Guanido — α Aminovaleriansäure

anzusehen, da die Identifizierung der letzteren mit razemischem Arginin die Konstitution dieser Aminosäure endgültig festlegte.

Hand in Hand mit den synthetischen Untersuchungen gingen die analytischen. Aus den Jahren 1903—1905 stammen einige sorgfältige Prüfungen (gemeinsam mit C. Pedersen und A. C. Andersen) der Stickstoffbestimmungsmethode von Kjeldahl, die von verschiedenen Forschern ungünstig kritisiert worden war. Obwohl diese Arbeiten in eine warme Verteidigung der ursprünglichen Technik von Kjeldahl ausmündeten, wurde im Carlsberg-Laboratorium einige Zeit später dennoch die Abänderung von Gunning-Arnold eingeführt, da sie bei der Verbrennung schwer spaltbarer Stickstoffverbindungen (wie Pyridin und Piperidin) unzweifelhafte Vorteile bot.

Im Jahre 1907 erschien die erste Abhandlung über Formoltitration, welcher in den folgenden Jahren, bis 1910, mehrere andere, gemeinsam mit H. Jessen-Hansen und V. Henriques ausgeführte Arbeiten folgten. Als die erste wirklich quantitative Methode zur chemischen Verfolgung der proteolytischen Spaltung hat die Formoltitration außergewöhnliche historische Bedeutung, und ihre Lebenszeit ist nicht vorbei; noch heute wird sie in zahlreichen Laboratorien angewandt, weil sie in mehreren Beziehungen anderen ähnlichen Methoden überlegen ist. Die Arbeit ist für Sørensen charakteristisch: Eine durch und durch musterhafte Bearbeitung der Schiffischen Reaktion; eine klare und eindeutige Begründung des Umstandes, daß Schiff keine quantitativ befriedigenden Resultate erhalten konnte; eine gründliche Untersuchung der Bedingungen, welche solche Resultate ermöglichen, und eine ausführliche Auseinandersetzung der dem Verfahren anhaftenden Fehler. Soweit mir bekannt ist, hat die Methode in den 30 Jahren, die seither vergangen sind, keine Verbesserung erfahren. Mehr kann man kaum verlangen.

Sørensen benannte die Formolabhandlung „Enzymstudien I“ und deutete damit an, daß sie das Anfangsglied einer Serie bilden sollte. Wenn man aber, wie Sørensen, wirklich alle Kraft daran wendet, sein Thema in einer Abhandlung zu erschöpfen, so werden die Serien kurz. Die vorliegende hat nur zwei Glieder. Die „Enzymstudien II“ sind dementsprechend aber auch eine im eigentlichen Sinn klassische Arbeit geworden, die für viele Abhandlungen Stoff genug enthält.

Sie gliedert sich in 4 Hauptabschnitte.

Der erste behandelt die elektrometrische Methode zur Bestimmung der Wasserstoffionen-

konzentration und gibt eine erstaunlich erschöpfende Beschreibung der Fehlerquellen dieser Methodik. Genau und schön ist auch die experimentelle Festlegung von σ_0 und der Dissoziationskonstante des Wassers.

Der zweite Hauptabschnitt umfaßt eine Untersuchung der Möglichkeiten für die Herstellung wohldefinierter Standardlösungen, die beim Mischen „Pufferlösungen“ von bestimmtem p_H ergeben. Wie bekannt, haben die Sørensen'schen Pufferlösungen sich in den Laboratorien der ganzen Welt durchgesetzt, und es scheint, daß sie sich noch lange Zeit halten werden.

Der dritte Hauptabschnitt behandelt die kolorimetrische Meßmethode. Wie bei der Formoltitration ist Sørensen auch hier von einem bekannten Prinzip ausgegangen, das er mit solcher Konsequenz bearbeitete, daß die früheren Bearbeitungen (Friedenthal und Salm) dadurch verdunkelt wurden. Er schuf eine Methode, die für die verschiedenartigsten Lösungen brauchbar war, er flößte seinen Lesern Zutrauen ein, indem er selbst auf die Schwächen der Methode hinwies und angab, wie sie zu vermeiden seien.

Der vierte Hauptabschnitt behandelt die Anwendung dieser Methoden zum Studium der Katalysatoren des Organismus, der Enzyme. Wir finden hier die ersten p_H -Kurven für die Enzyme Invertin, Katalase und Pepsin, die ersten Keime zu einer überreichen Literatur, wirklich etwas Grundlegendes und Außerordentliches. Uns, die wir daran gewöhnt sind, diese Verhältnisse geklärt und beschrieben zu sehen, fällt es schwer, uns die Enzymforschung ohne dieses wunderbare Hilfsmittel vorzustellen. Es ist hier unmöglich, im einzelnen den vielen Wegen zu folgen, auf denen der Nachweis der Bedeutung des p_H für biologische Prozesse die biochemische Forschung unserer Zeit befruchtet hat; aber man kann ruhig sagen, daß dieser Nachweis die Biochemie zu einer exakten Wissenschaft gemacht hat. Sørensen hat zwar nicht ein neues Naturgesetz entdeckt, aber er hat uns die Mittel gegeben, um es zu untersuchen; seine klare und einfache Darstellung machte die neuen Anschauungen leicht zugänglich, er verbreitete Erkenntnis.

Und damit ließ er es genug sein. Während der ganzen Entwicklung der Enzymstudien I und II war der mehr oder weniger sichtbare Hintergrund die Vervollkommenung der Methodik zur Untersuchung der Eiweißstoffe gewesen. Sein Interesse an diesen Substanzen erwachte nun aufs Neue und mit Ausnahme einzelner späterer Arbeiten (gemeinsam mit S. Palitzsch, M. Sørensen, K. Linderstrøm-Lang, Lydia Katschioni-

Walther, H. Holter und Bent Andersen), die mit dem Studium der Biokatalysatoren zusammenhängen, beteiligte er sich nicht mehr direkt an der Entfaltung dieses Zweiges des großen wissenschaftlichen Arbeitsprogrammes. Das heißt natürlich nicht, daß er ihm den Rücken kehrte: Er gab zum Beispiel in den Ergebnissen der Physiologie im Jahre 1912 eine glänzende Darstellung des Problemkomplexes, und viele Schüler kamen in sein Laboratorium, um die neuen Methoden zu erlernen. Aber er überließ es anderen, das Werkzeug zu benützen, das er geschmiedet hatte, und als der große Sturm kam, der eine weniger gewichtige Arbeit als „Enzymstudien II“ überflutet hätte, und der vielleicht trotz allem bewirkte, daß diese Arbeit nicht ganz nach Verdienst gewertet wurde — da war er schon tief in andere Dinge verstrickt.

Die Proteinstudien waren im Entstehen begriffen. Liest man die Berichte des Carlsberg-Laboratoriums, so erhält man einen Begriff von den Schwierigkeiten, mit denen hier gekämpft wurde. Die erste Arbeit erschien 1912 und behandelte die Koagulation der Eiweißstoffe beim Erwärmen (Sørensen und E. Jürgensen). Im Bericht 1913 steht zu lesen, daß Professor Sørensen zusammen mit Fräulein M. Høyrup eine Reihe von Untersuchungen über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Proteine begonnen habe. Im nächsten Bericht heißt es, daß die Proteinuntersuchungen fortgesetzt würden und daß es sich als notwendig erwiesen habe, sie auf immer breiterer Grundlage zu vertiefen. Im Bericht 1915 wird mitgeteilt, daß die Herren S. Palitzsch und J. A. Christiansen zu den Untersuchungen mit herangezogen worden seien. Bei diesen auf ständig breiterer und breiterer Grundlage betriebenen Studien habe sich gezeigt, „daß das Verständnis für diese ganze Frage und der Überblick darüber mit dem Fortschreiten der Arbeit klarer und klarer würden und daß Professor Sørensen es daher für das Richtigeste gehalten habe, die Veröffentlichung vorläufig zu verschieben“. Der Bericht 1916 teilt mit, daß die Untersuchungen, an denen außerdem noch Herr S. Goldschmidt und Fräulein J. Hempel teilnahmen, nahezu fertig seien und daß die Bearbeitung des Materials begonnen habe. Im Jahre 1917 erschien der berühmte Band 12 der „Comptes Rendus du Laboratoire Carlsberg“. Er enthielt ein erstaunlich großes und reelles Versuchsmaterial und bildet in vieler Beziehung die Einleitung der modernen Proteinforschung. Die Kenntnis der präparativen und physikalischen Chemie des

Eialbumins wurde gewaltig vermehrt. Zum erstenmal wurden die Bedingungen genau festgelegt, unter welchen reines Eialbumin, befreit von den übrigen Proteinen des Eiweißes, dargestellt werden kann. Die besten Kristallisationsbedingungen wurden bestimmt und die Reinigung durch Dialyse untersucht.

Man untersuchte ferner die Elektrochemie des reinen Eialbumins, daß heißt den Zusammenhang zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Wasserstoffionenaufnahme, nicht nur in Wasser, sondern auch in einer Reihe von Am_2SO_4 -Lösungen verschiedener Konzentration. Auch hier handelt es sich um eine Pionierarbeit, die seither in experimenteller Beziehung nicht übertroffen wurde. Ihre theoretische Seite litt unter dem Mißgeschick, daß die Anschauungen über die Dissoziation von Elektrolyten einige Jahre später fundamental verändert wurden, was den angestellten Berechnungen einen Teil ihres Interesses nahm. Trotzdem ist der Vergleich der Säuren-Basen-Bindungskurven des Glyzins und Glyzyglyzins mit der des Eialbumins von großer Bedeutung und in qualitativer Beziehung sehr aufschlußreich, und in einer späteren Arbeit (Sørensen, Linderstrøm-Lang und Lund 1926) wurde eine modernere Behandlung des Problems versucht, die die Verhältnisse beim Eialbumin in groben Zügen beschreiben konnte.

In Band 12 wurden auch die Löslichkeitsverhältnisse des Eialbumins einem eingehenden Studium unterworfen. Sørensen erkannte die Wichtigkeit der Forderung, bei derartigen Untersuchungen die beiden Phasen, die Kristalle und die Mutterlauge, so genau als möglich zu definieren. Er begann daher mit einer Untersuchung der Zusammensetzung der Kristalle und benützte hierzu sein „Proportionalitätsgesetz“. Es zeigte sich, daß die Kristalle sowohl Wasser als Ammoniumsulfat enthielten, daß der Wassergehalt im Verhältnis zum Ammoniumsulfatgehalt aber viel größer ist als in der Mutterlauge, in der sich die Kristalle gebildet haben. Beim Auskristallisieren des Eialbumins aus einer Ammoniumsulfatlösung ändert sich daher die Zusammensetzung der Mutterlauge, da verhältnismäßig mehr Wasser als Salz mit den Kristallen entfernt wird. So erklärte Sørensen in überzeugender Weise den Befund von Chick und Martin, demzufolge die Löslichkeit von Eialbumin in Ammoniumsulfatlösungen mit steigender Kristallmenge abnimmt, und er zeigte, daß die Löslichkeit des Eialbumins von der Kristallmenge praktisch unabhängig ist, wenn die Mutterlauge konstante Zusammensetzung hat. Dieser Nachweis der Gültigkeit

der Phasenregel von Gibbs auch für derartige kolloide Systeme war wiederum eine Pionierarbeit, deren Bedeutung die Zeit noch nicht abgeschwächt hat.

Der letzte Teil von Band 12 behandelt den osmotischen Druck von Eialbuminlösungen. Sørensen wendete sich hier gegen die von den Kolloidchemikern gehegte Anschauung, daß es zu Fehlschlüssen führen könne, wenn man Lösungen kolloider Stoffe mit Lösungen von „Kristalloiden“ verglich. Er fühlte sich überzeugt davon, daß in beiden Fällen dieselben „Naturgesetze“ gelten müssen und daß der osmotische Druck einer Eialbuminlösung sich ebensowohl messen und definieren lassen müsse wie der osmotische Druck einer Zuckerlösung (wenn auch mit etwas größeren Schwierigkeiten). Heute ist es leichter, beiden Anschauungen gerecht zu werden und zu verstehen, warum Sørensen auf das richtige Pferd gehalten hatte. Die Zeit hat ihm in diesem Falle Recht gegeben, weit über das Recht hinaus, das er sich selbst erkämpfte. Gewisse Einzelheiten, namentlich theoretische Einzelheiten, in dieser experimentell so einzigartigen Arbeit haben dem Angriff der Zeit weniger gut widerstanden, aber das ändert nichts an ihrer Monumentalität und Originalität. Ihre Bedeutung für spätere Untersuchungen war außerordentlich.

Dann kam das Ende des Krieges, Schwierigkeiten der Materialbeschaffung, einige Jahre relativen Stillstandes, in denen sehr viel Zeit daran gewendet werden mußte, die Stoffe, die nicht im Handel aufzutreiben waren, selbst darzustellen. Gleichzeitig begann Sørensen's Interesse an der Anwendung seiner wissenschaftlichen Resultate in der Praxis zu erwachen, und er trat in viele Industrien als Berater ein. In den folgenden 20 Jahren wurde er allmählich mehr und mehr von dieser Seite seiner Tätigkeit in Anspruch genommen, und er überließ seinen Schülern einen Großteil seiner wissenschaftlichen Arbeit, ohne jedoch seinen Einfluß als Leiter des Laboratoriums zu verlieren. Die Veränderung bestand im wesentlichen darin, daß er die Veröffentlichung der ausgeführten Arbeiten mehr als früher seinen Schülern überließ, da es ihm schwerer und schwerer fiel, Zeit zur Sammlung des Materiales und zum Schreiben zu finden. Doch kamen auch in dieser Periode noch grundlegende Arbeiten aus seiner Feder. Diese sammelte er, zusammengefaßt mit mehreren Arbeiten seiner Schüler, im Jahre 1930 in der Abhandlung „Die Konstitution der löslichen Proteine (Reversible dissoziablen Komponentsysteme)“. Auch in dieser Arbeit hielt Sø-

rensen fest an seinem Glauben an die Anwendbarkeit einfacher physikalisch-chemischer Gesetze auf kolloide Systeme. Den Ausgangspunkt bildeten einige Untersuchungen über die Löslichkeit des Serumglobulins (Proteinstudien 8 [1923]), welche in Übereinstimmung mit früheren Befunden von Hardy ergeben hatten, daß die Löslichkeit dieses Stoffes in verdünnten Salzlösungen mit steigenden Mengen der als Bodenkörper bezeichneten festen oder flüssigen amorphen Phase wuchs. Schon bei der Untersuchung des Eialbumins war eine Andeutung dieses Verhaltens gefunden und damals mit der Gegenwart einer geringen Menge leichtlöslichen, unkristallisierbaren, wohl aber koagulierbaren Proteins in den Kristallen erklärt worden. Sørensen deutete die Globulinversuche in ähnlicher Weise, indem er annahm, daß das Globulin aus mehreren Komponenten verschiedener Löslichkeit bestehe und so die scheinbaren Abweichungen von der Gibbs'schen Phasenregel erkläre. Er ging außerdem noch einen Schritt weiter und nahm an, daß die verschiedenen Komponenten sowohl in der Lösung als auch im Bodenkörper lose chemische Verbindungen miteinander bilden, Komplexe, die durch Änderung der Salzkonzentration u. dgl. in kleinere Komplexe dissoziieren und sich dann wieder bilden, wenn die ursprünglichen Versuchsbedingungen wiederhergestellt werden. Die Zeit scheint Sørensen in beiden Annahmen Recht zu geben. Es ist gelungen, gewisse Eiweißstoffe in Fraktionen verschiedener chemischer Zusammensetzung zu zerlegen (Serum Globulin, Serum Albumin, Kasein, Gliadin [Haugaard und Johnson [1930]), und spätere Befunde von Svedberg und Mitarbeitern weisen darauf hin, daß die Eiweißmoleküle unter verschiedenen Einflüssen reversibel in kleinere Moleküle zerfallen können. Das zweite der Sørensen'schen Postulate war indessen in theoretisch nicht unanfechtbarer Weise gewonnen worden, und es gelang ihm nicht, dessen Richtigkeit durch eigene Versuche zu beweisen. Dieser Umstand hindert jedoch nicht die Bewunderung für den intuitiven Scharfblick, mit dem er an seinem Standpunkt festhielt. Das erste der beiden Postulate stand auf sichererem Grund und verlieh der ganzen Arbeit eine außergewöhnliche pädagogische Bedeutung.

In den letzten Jahren arbeitete er vor allem gemeinsam mit seiner Frau, Margrethe Sørensen geb. Høyrup. Aus dieser Zeit stammen mehrere wichtige Arbeiten, z. B. eine Untersuchung der Löslichkeit von Kohlenoxydhämoglobin in Ammoniumsulfatlösungen und eine umfassende Untersuchung der Molkenproteine.

Dies ist in Kürze das wissenschaftliche Werk, das sich direkt an Sørensen's Namen knüpft. Hierzu kommen die zahlreichen Arbeiten, auf die er persönlich, durch Ratschläge und andere Hilfe, Einfluß genommen hat; doch würde es zu weit führen, hier auf sie einzugehen. Wir, die wir stolz darauf sind, seine Schüler zu sein, erinnern uns in Dankbarkeit dessen, was er uns lehrte und sehen gerade in den besten Teilen unserer eigenen Arbeiten die tiefen Spuren seiner wissenschaftlichen Persönlichkeit. Die vielen Forscher aus aller Welt, die das Carlsberg-Laboratorium besucht haben, werden dasselbe fühlen.

Sørensen's ungeschriebenes Werk, seine Wirksamkeit in der Praxis, würde ein eigenes Kapitel verdienen. Er hatte das Glück, daß seine wissenschaftlichen Arbeiten sofort praktisch nutzbar waren. Den Fußstapfen des wissenschaftlichen Fortschrittes folgten die chemischen Industrien, namentlich alle jene, die sich im täglichen Betrieb biologischer Prozesse bedienen, Gärungsindustrien, Bäckerei, Gerberei usw.

Mein alter, nun längst verstorbener Freund Jessen Hansen, der 30 Jahre lang Sørensen's Mitarbeiter war, pflegte zu sagen, daß Sørensen's Arbeiten den Carlsberg-Brauereien ein Mehreinkommen verschafft hätten, das die Kosten des Laboratoriums um ein Vielfaches übertreffe. Das ist sicher richtig, und ich glaube, daß viele andere dänische Industrien mir beistimmen werden, wenn ich sage, daß Sørensen's wissenschaftliches Werk als solches für sie von ähnlichem Werte war. Aber sein direktes Eingreifen als Berater — und als solcher wurde er natürlich oft herangezogen — hatte ebensoviel oder vielleicht noch mehr Bedeutung. Mir selbst war es in den letzten Jahren vergönnt, einer seiner beratenden industriellen Wirksamkeiten, nämlich der in den Carlsberg-Brauereien, zu folgen, und ich habe dabei seine ungeschwächte Einsicht und sein hellhöriges Verhandlungstalent bewundern gelernt. Er beklagte sich bisweilen über die Bürden, die derart auf seine Schultern gelegt wurden, aber diese Klagen wirkten nie sehr überzeugend, denn in Wirklichkeit liebte er es, am praktischen Leben mitzuwirken, eine Tätigkeit, die er so gut beherrschte.

Seine Stellung im öffentlichen Leben zu besprechen, fühle ich mich nicht berufen. Er sprach oft mit mir über diese Seite seiner Wirksamkeit, und es fielen dabei oft bittere Worte über die Spiegelfechtereien der Fachpolitiker. Doch freute er sich von Herzen, wenn er einen Mann traf, dessen Urteil er sich verstehend fügen konnte, und außerdem hegte er zutiefst in seinem Herzen

wohl auch eine kleine Schwäche für dieses Spiel der Männer.

* * *

Als Forscher war Sørensen Experimentator. Alle seine Arbeiten liegen in der präparativen, analytischen und synthetischen Chemie. Gestützt auf sein einzigartiges Gedächtnis, seinen Ordnungssinn und sein Organisationsvermögen war er imstande, ein großes Versuchsmaterial zu beherrschen und so mit einem Schlag sein Problem zu erschöpfen. Seine kritische Begabung war hervorragend. In der Richtigstellung methodischer Fehler war er ein Meister, und legte ihm irgend jemand merkwürdige Versuchsergebnisse vor, so erhielt er ausgezeichnete Ratschläge zur Verbesserung der Versuchsmethodik. Sørensen theoretisierte, wie gesagt, nur selten, sagte selbst, daß ihm dafür die Eignung fehle, und er fragte sich daher stets vor allen Dingen, ob nun auch die Versuche stimmten, bevor er sich in Spekulationen über deren Bedeutung einließ. Seine besten Arbeiten tragen alle dieses Kennzeichen. Geleitet von einem unerschütterlichen Glauben an die Theorien der physikalischen Chemie, für die er eine rührende Bewunderung hegte, die er aber nur selten durch eigene selbständige Beiträge zu bereichern wagte, kämpfte er mit seiner hochentwickelten Experimentierkunst dafür, zu zeigen, daß die vielen seltsamen Versuchsergebnisse, die nicht mit diesen Theorien zusammenstimmen wollten, auf mangelhafter Methodik beruhten.

Doch war sein theoretisches Verständnis groß, und seine Begabung war keineswegs nur manuell. Er besaß jene geistige Eigenschaft, die, wenn sie in primitiver Form auftritt, gesunder Menschenverstand genannt wird, dort aber, wo sie, wie bei Sørensen, sich veredelt, zur intuitiven Einsicht wird. Er verstand es, zu vertiefen und zu begrenzen, auszuscheiden und zu vereinfachen, und sein Werk trägt daher das Gepräge einer seltenen Ganzheit.

Sørensen liebte die Arbeit um ihrer selbst willen. Ich habe ihn nie unlustig gesehen. Um 1920, als ich an das Laboratorium kam, entwarf er täglich in Einzelheiten die Arbeit jedes Assistenten und übergab uns morgens seine Instruktionen auf gelbem Papier geschrieben, mit seiner schönen und zierlichen Schrift. Später, als seine praktische Tätigkeit ihn mehr in Anspruch nahm und er uns wohl auch für genügend erzogen hielt, ging er ganz zu Gesprächen über. Sein Vermögen, knappe und genaue Entscheidungen in all den höchst verschiedenartigen Fragestellungen zu treffen, auf die er bei seiner Wanderung durch das Laboratorium stieß, ist mir stets vorbildlich

erschienen. In der letzten Zeit, als das Telephon ihn mehr und mehr mit Beschlag belegte, kam ihm diese seine Eigenschaft, sprungweise von einem Thema aufs andere überzugehen, sehr zustatten. Er konnte eingehend den Kartoffelanbau in Jütland im Telephon diskutieren, den Hörer auflegen und im nächsten Moment, nach einem kurzen: „Und was haben Sie auf dem Herzen?“ frisch und klar eine wissenschaftliche Frage besprechen.

Daß jemand in vorübergehender Müdigkeit seines Faches satt wurde und jegliche Chemie mit Unwillen betrachten könne, war ihm ganz unverständlich. Die Wissenschaft und ihre Anwendung im Dienste der Menschheit war seine einzige Leidenschaft, sie war das Fundament, auf dem er sein Leben aufbaute. Mir ist nie eine wissenschaftliche Frage vorgekommen, die ihn nicht interessierte und über die er, trotz größter Gehetztheit, nicht gerne berichten gehört hätte. Er war deshalb der anregendste Chef, den man sich denken kann. Er freute sich mit seinen Mitarbeitern, wenn ihre Versuche glückten, und war eine Arbeit abgeschlossen, so las er sie gründlich, einmal schnell, um den allgemeinen Eindruck zu gewinnen, und dann ein zweitesmal langsam und kritisch, wobei ihm kein Druckfehler entging. Das, sagte er, sei er dem Laboratorium schuldig.

Er war ein Mann von unglaublichem Fleiß und sah es gern, wenn andere, wie er selbst, Überstunden machten. Sonntags mochte er stets einen Rundgang im Laboratorium, und wen er dabei traf, begrüßte er mit einem anerkennenden: „Auch in der Werkstatt?“ Dann nahm er sich Zeit zum Gespräch, und viele meiner besten Erinnerungen an ihn stammen von diesen stillen Sonntagen, wo wir stundenlang auf und ab gingen und über alles mögliche sprachen, was ihn gerade interessierte.

Er war ein Gefühlsmensch, suchte das aber zu verbergen. Als Kind war er sehr nervös gewesen, und diese Nervosität hatte gedroht, sich zwischen ihn und jene Welt zu stellen, die er erobern wollte. Starke psychische Eindrücke lösten epilepsieähnliche Anfälle aus, und er stotterte. Beides überwand er, das Stottern auf langen einsamen Spaziergängen in den Wäldern rings um die Akademie in Sorø, wo er zur Schule ging; die nervösen Anfälle hörten auf, als er mit 18 Jahren nach Kopenhagen kam. Für ihn war die Arbeit der beste Arzt, und es ist kein Wunder, daß er sich ihr mit Haut und Haar verschrieb. Kunst, Literatur und Musik mußten so in die zweite Linie treten, als etwas, das man wohl liebte, aber mild und mit Abstand. Alle seelischen Erschütterungen mußte er sich fernhalten. Sie störten das einmal er-

ungene Gleichgewicht der Seele und wurden, wenn sie fiktiv waren und etwa aus Büchern stammten, einfach ausgeschlossen. Handelte es sich dagegen um das Leben selbst, so hatte er eine schönere Art, sich davon zu befreien. Keiner half den Unglücklichen so gerne und oft wie er, ein ständiger Strom von Arbeitslosen ging durch sein Kontor, verschlossene Briefumschläge mit Geldnoten wurden für die Zeiten seiner Abwesenheit beiseite gelegt. Er ertrug es schwer, jemanden leiden zu sehen, in den letzten Jahren kamen ihm leicht Tränen, wenn er von seinen Schützlingen sprach. Aber er besaß in seltenem Maße die Gabe, das Schmerzliche abzuschieben, und zur Arbeit, der Befreierin, zurückzukehren.

Es gab auch eine gewisse Einfalt in seinem Charakter, einen treuherzigen Glauben an seine Mitmenschen, der leider oft mißbraucht wurde, aber unzählige Male gegen Mitarbeiter und Hilfesuchende aufs schönste zum Ausdruck kam. Ich habe ihn nur 20 Jahre lang gekannt, eine geraume Zeit, aber nur der letzte Teil seines Lebens. Vor 20 Jahren konnte er streng sein gegen in Dummheit oder Unordentlichkeit begangene Versehen, und er stellte große Ansprüche an seine Schüler; aber so soll ja jeder gute Lehrer handeln. Seine Ausdrucksform war stets gedämpft, er folgte sowohl im Gespräch wie im wissenschaftlichen Stil der von ihm oft zitierten Devise: „Suaviter in modo fortiter in re“. Auch sein einfacher Humor darf nicht vergessen werden, sein herzliches Lächeln, sein väterliches Teilnehmen an den Festen des Laboratoriums. Die Jahre machten ihn milder, er wurde ein unvergeßlicher ruhiger und weiser alter Mann. Die vielen Ehrungen, die ihm zuteil wurden, freuten ihn, aber sie störten nicht sein seelisches Gleichgewicht. Rechtlich, selbstlos und warmherzig hat er sein Werk im Dienste der Wissenschaft und der Menschheit verrichtet.

K. Linderstrøm-Lang
Carlsberg Laboratorium.

Daten.

Søren Peter Laurits Sørensen wurde geboren in Havrebjerg bei Slagelse am 9. Januar 1868 als Sohn des Landmannes Hans Sørensen. Er hatte frühzeitig Interesse für Bücher, ging einige Jahre in die Realschule in Slagelse und wurde dann in die Akademie in Sorø aufgenommen, die er im Jahre 1886 als Student verließ. Er studierte zuerst Medizin, ging aber bald zur Chemie über und bestand im Jahre 1891 die Magisterkonferenz. In seiner Studienzeit ernährte er sich durch Nachhilfestunden und im Sommer durch Mitwirkung an der „Geologischen Untersuchung Dänemarks“. 1892—1901 war er Assi-

stent am chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Kopenhagen, bei Professor S. M. Jørgensen. Gleichzeitig (1896—1902) war er militärchemischer Konsulent der Kriegsschiffwerft. 1901—1938 war er Vorstand der chemischen Abteilung des Carlsberg-Laboratoriums.

Er hatte zahlreiche Vertrauensposten bei der Industrie. Er war Aufsichtsratsmitglied bei den Aktiengesellschaften: De Danske Spritfabrikker (seit 1916), Dansk Gærings-Industri (seit 1918) und De Danske Sprængstofffabrikker (seit 1929). Außerdem war er Obmann der Leitung der „Skandinavischen Brauerhochschule“, der „Pasteur-Gesellschaft“ (seit 1922) und des dänischen Luftschutzvereines (seit 1934). Außerdem empfing er zahlreiche Auszeichnungen:

Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften, Kopenhagen (1906).

Zum Professor ernannt (1907).

Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften, Kristiania (1909).

Mitglied der „Fysiografiska Sällskapet“, Lund (1909).

H. C. Ørsted-Medaille (1909).

Professeur honoraire de l'Institut supérieur de Brasserie de Gand (1913).

Obmann der naturwissenschaftlich-mathematischen Klasse der Gesellschaft der Wissenschaften, Kopenhagen (1913).

Mitglied der „Kungl. Vetenskaps-societeten“, Uppsala (1916).

Ritter des Dannebrog-Ordens (1916).

Dr. med. h. c. der Universität Lund (1918).

Honorary and Foreign Member of the Chemical Society, London (1920).

Dannebrogsmann (1920).

Ehrenmitglied der Schwedischen Brauervereinigung (1920).

Membre d'honneur de la Société chimique de France, Paris (1921).

Mitglied der „Kungl. Svenska Vetenskapsakademien“, Stockholm (1921).

Membre associé de la Société Royale des Sciences Medicales et Naturelles de Bruxelles (1922).

Membre correspondant de la Société de Biologie, Paris (1923).

Membre de la Société de chimie biologique, Paris (1923).

Ritter der Ehrenlegion (1923).

Mitglied der „Kungl. Vetenskaps och Vitterhets Samhälle“, Göteborg (1923).

Honorary Member of the American Chemical Society (1924).

Honorary Member of the Harvey Society, New York (1924).

Membre d'honneur de la Société de Zymologie pure et appliquée (1926).
 Ehrenmitglied der Dänischen Brauervereinigung (1926).
 Membre associé de la Société belge de Biologie (1926).
 Honorary Corresponding Member of the Institute of Brewing, London (1927).
 Kommandeur II. Klasse des finnischen Ordens der Weißen Rose (1927).
 Kommandeur des Dannebrog-Ordens (1928).
 Foreign Honorary Member of the American Academy of Arts and Sciences, Boston (1928).
 Ehrenmitglied der „Finska Vetenskaps-Societeten“ (1928).
 Membre d'Honneur de la Société Chimique de Pologne, Varsovia (1929).
 Dr. techn. h. c. der Technischen Hochschule, Kopenhagen (1929).
 Scheele-Medaille (1930).
 Professeur honoraire de l'Institut National des Industries de Fermentation de Bruxelles (1931).
 Honorary Member of the Society of Chemical Industry (1931).
 Auslandsmitglied der „Ingeniørs Vetenskaps Akademien“, Stockholm (1932).
 Kommandeur II. Klasse des „Kungl. Nordstjärneorden“ (1933).
 Korrespondierendes Mitglied der „Academia de Ciencias“, Madrid (1934).
 Kommandeurkreuz I. Klasse des Dannebrog-Ordens (1935).
 Membre honoraire de la Société de Biologie, Paris (1935).
 Holger Petersens Belohnungslegat (1936).
 Ehrenmitglied der Brauereivereinigung, Kopenhagen (1936).
 Auslands-Ehrenmitglied der „Kungl. Svenska Landbruks Akademien“ (1936).
 Membre d'honneur de la Société de Chimie Industrielle, Paris (1937).
 Mitglied der Kaiserl. Leopold-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher, Halle (1937).
 Dr. phil. honoris causa der Universität, Oslo (1938).
 Foreign associate of the National Academy of Sciences, Washington (1938).
 Ehrenmitglied der norwegischen Brauervereinigung, Oslo (1938).
 Docteur honoris causa, Faculté de Medecine et Pharmacie, Université de Bordeaux (1938).
 Docteur honoris causa, Faculté des Sciences, Université de Paris en Sorbonne (1938).

Goldene Verdienst-Medaille (1939).

Membre Emerite de la Société Philomathique de Paris (1939).

Verzeichnis über die Arbeiten von S. P. L. Sørensen. Gruppe A.

a) Präparative Studien.

1. Kritische Präparatenstudien: I. Über die Darstellung reiner Nickel- und Kobaltverbindungen (Z. anorg. allg. Chem. **5**, 354—73, 1893).
2. Kritische Präparatenstudien: II. Darstellung von Ammoniumnitrit (Z. anorg. allg. Chem. **7**, 33 bis 40, 1894).
3. Kritische Präparatenstudien: III. Darstellung von einigen Kobaltverbindungen (Z. anorg. allg. Chem. **11**, 1—5, 1895).
4. Kritische Präparatenstudien: IV. Darstellung von reinen Strontianverbindungen (Z. anorg. allg. Chem. **11**, 305—378, 1896).
5. Om Renhedsprøver i Almindelighed, specielt om Fremstilling af og Prøver for rene Aluminiumsalte (Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi **3**, 268 bis 283, 1898) (nur in dänischer Sprache veröffentlicht).
6. Studier over Koboltidoxalater, Kjøbenhavn 1899, 202 S. (Dissertation, nur in dänischer Sprache veröffentlicht). In Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie Band V, Abteilung I, 1452—1528, hat P. Pfeiffer von den wichtigsten der in der Dissertation beschriebenen Verbindungen ausführlich berichtet.
7. S. M. Jørgensen und S. P. L. Sørensen, Über eine neue, mit Magnus' grünem Salze isomere, rote Verbindung (Z. anorg. allg. Chem. **48**, 441 bis 445, 1906).

b) Analytische Studien.

8. Om Anvendelsen af normalt Natriumoxalat i Titreranalyser (Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi **1**, 173—178, 1896). Über die Anwendung normalen Natriumoxalats in der Titreranalyse (Z. analyt. Chem. **36**, 639—643, 1897).
9. Om Anvendelsen af normalt Natriumoxalat i Titreranalyser (Oversigt over Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1900, 189—224). Über die Anwendung des normalen Natriumoxalats in der Maßanalyse (Z. analyt. Chem. **42**, 333—359, 1903).
10. Über die Prüfung und die Anwendung normalen Natriumoxalats in der Titreranalyse (Z. analyt. Chem. **42**, 512—516, 1903).
11. Zur Frage über einheitliche Titrersubstanzen (Urtitrersubstanzen) (Z. analyt. Chem. **44**, 141 bis 155, 1905).
12. S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen, Über die Anwendung von Natriumkarbonat und Natriumoxalat als Urtitrersubstanzen in der Azidimetrie (Z. analyt. Chem. **44**, 156—184, 1905).
13. S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen, Über die Anwendung von Natriumkarbonat und Natriumoxalat als Urtitrersubstanz in der Azidimetrie (Z. analyt. Chem. **45**, 217—231, 1906).
14. S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen, Gibt die Winkler'sche Methode für die Titrierung

von Alkalihydroxyden neben Alkalikarbonaten zuverlässige Resultate? (Z. analyt. Chem. **47**, 279—294, 1908). Nr. 10—14 sind später in dänischer Sprache in „Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet“ (unten als „C-L-Medd.“ bezeichnet) **9**, 107—176 (1912) und in französischer Sprache in „Comptes Rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg“ (unten als „C-L-Compt-Rend.“ bezeichnet) **9**, 121—199 (1912) veröffentlicht worden.

15. Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen von Carl Forch, Martin Knudsen und S. P. L. Sørensen. III. Chlor- und Salzbestimmung von S. P. L. Sørensen unter Mitwirkung von H. Björn-Andersen und A. Wøhlk (D. Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter 6 Række, naturvidensk. og mathem. Afd. **12**, 93—137, 1902).

Gruppe B.

a) Studien über Aminosäuresynthesen.

16. Studier over Aminosyrernes Syntese: I. Phthalimidmalonæther; II. Phenylalanin; III. α -Aminoadipinsyre; IV. α - δ -Diaminovaleriansyre (C-L-Medd. **6**, 1—59, 1902). Études sur la synthèse des acides amidés: I. Éther phthalimidomalonique; II. Phénylalanine; III. Acide α -aminoadipique; IV. Acide α - δ -diaminovalérique (C-L-Compt-Rend. **6**, 1—63, 1902).
17. Studier over Aminosyrernes Syntese: V. α -Amino- δ -oxyvaleriansyre (C-L-Medd. **6**, 125 bis 176, 1905). Études sur la synthèse des acides aminés. V. Acide α -amino- δ -oxyvalérique (C-L-Compt-Rend. **6**, 137—192, 1905).
18. Studier over Aminosyrernes Syntese: VI. Spaltning af rac. Ornithursyre i de optisk aktive Former (C-L-Medd. **6**, 193—210, 1905). Études sur la synthèse des acides aminés. VI. Dédoublement de l'acide ornithurique racémique en formes optiquement actives (C-L-Compt-Rend. **6**, 209—228, 1905).
19. Über Synthesen von α -Aminosäuren durch Phthalimidmalonester (Z. physiol. Chem. **44**, 448 bis 460, 1905).
20. La synthèse des acides α -aminés en partant de l'éther phthalimidomalonique (Bull. Soc. chim. France **33**, 1041—1054, 1905).
21. Studier over Aminosyrernes Syntese: VII. S. P. L. Sørensen og A. C. Andersen, Prolin (α -Pyrrolidincarbonsyre) (C-L-Medd. **7**, 67—78, 1903). Études sur la synthèse des acides aminés: VII. S. P. L. Sørensen et A. C. Andersen, Proline (acide pyrrolidine- α -carbonique) (C-L-Compt-Rend. **7**, 72—84, 1908). Studien über Aminosäuresynthesen: VII. S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen, Prolin (α -Pyrrolidinkarbonsäure) (Z. physiol. Chem. **56**, 236 bis 249, 1908).
22. Studier over Aminosyrernes Syntese: VIII. S. P. L. Sørensen og A. C. Andersen, Diaminodicarbonsyrer og Oxyaminosyrer (C-L-Medd. **7**, 79—126, 1908). Études sur la synthèse des acides aminés: VIII. S. P. L. Sørensen et A. C. Andersen, Acides diaminodicarboniques et acides oxyamines (C-L-Compt-Rend. **7**, 85 bis 137, 1908). Studien über Aminosäuresynthesen: VIII. S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen, Diaminodikarbonsäuren und Oxy-

aminosäuren (Z. physiol. Chem. **56**, 250—304, 1908).

23. Über Allyl-hippursäure, ein bequemes Material zur Darstellung von γ , δ -disubstituierten α -Amino-n-valeriansäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3387—3390, 1908).
24. Über die Synthese des dl-Arginins (α -Amino- δ -guanido-n-valeriansäure) und der isomeren α -guanido- δ -amino-n-valeriansäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 643—651, 1910).
25. Studier over Aminosyrernes Syntese: IX. S. P. L. Sørensen, Margrethe Høyrup og A. C. Andersen, Rac. Arginin (α -Amino- δ -guanido-n-valeriansyre) og den dermed isomere α -guanido- δ -amino-n-valeriansyre (C-L-Medd. **10**, 103—145, 1911). Études sur la synthèse des acides aminés: IX. S. P. L. Sørensen, Margrethe Høyrup et A. C. Andersen, L'arginine racémique (acide- α -amino- δ -guanido-n-valérique) et son isomère, acide- α -guanido- δ -amino-n-valérique (C-L-Compt-Rend. **10**, 114 bis 161, 1911). Studien über Aminosäuresynthesen: IX. S. P. L. Sørensen, Margrethe Høyrup und A. C. Andersen, Rac. Arginin (α -Amino- δ -guanido-n-valeriansäure) und die damit isomere α -Guanido- δ -amino-n-valeriansäure (Z. physiol. Chem. **76**, 44—94, 1911).
26. Studier over Aminosyrernes Syntese: X. Allyl-hippursyre (C-L-Medd. **11**, 195—203, 1915). Études sur la synthèse des acides aminés: X. Acide allylhippurique (C-L-Compt-Rend. **11**, 212—222, 1915).

b) Analytische und enzymatische Studien.

27. S. P. L. Sørensen og C. Pedersen, Om Kjeldahl's Kvælstoffbestemmelsesmetode (C-L-Medd. **6**, 115—124, 1903). Sur la méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote (C-L-Compt-Rend. **6**, 126—136, 1903). Über Kjeldahl's Stickstoffbestimmungsmethode (Z. physiol. Chem. **39**, 513—525, 1903).
28. S. P. L. Sørensen og A. C. Andersen, Kan Kvælstofindholdet i Lysin og lignende Forbindelser bestemmes efter Kjeldahl's Metode? (C-L-Medd. **6**, 177—192, 1905). La Teneur en azote de la lysine et des composés analogues peut-elle être dosée par la méthode de Kjeldahl? (C-L-Compt-Rend. **6**, 193—208, 1905). Läßt sich der Stickstoffgehalt in Lysin und ähnlichen Verbindungen nach Kjeldahl bestimmen? (Z. physiol. Chem. **44**, 429—447, 1905).
29. Enzymstudier I. Om kvantitativ Maaling af proteolytiske Spaltninger; „Formoltitrering“ (C-L-Medd. **7**, 1—53, 1907). Études enzymatiques I. Sur la mesure quantitative des scissions protéolytiques; „Titration au formol“ (C-L-Compt-Rend. **7**, 1—57, 1907). Enzymstudien I. Über die quantitative Messung proteolytischer Spaltungen: „Die Formoltitrering“ (Biochem. Z. **7**, 45—101, 1907).
30. S. P. L. Sørensen og H. Jessen-Hansen, Om Formoltitreringens Udførelse i stærkt farvede Opløsninger (C-L-Medd. **7**, 54—66, 1907). Sur la titration au formol de solutions fortement colorées (C-L-Compt-Rend. **7**, 58—71, 1907). Über die Ausführung der Formoltitrering in stark farbigen Flüssigkeiten (Biochem. Z. **7**, 407—420, 1908).

31. V. Henriques und S. P. L. Sørensen, Über die quantitative Bestimmung der Aminosäuren, Polypeptide und der Hippursäure im Harne durch Formoltitration (Z. physiol. Chem. **63**, 27—40, 1909).
32. V. Henriques und S. P. L. Sørensen, Über die quantitative Bestimmung der Aminosäuren, Polypeptide und der Hippursäure im Harne durch Formoltitration (Z. physiol. Chem. **64**, 120—143, 1910).
33. Bemerkungen über die Formoltitration insbesondere über die Anwendung von Natronlauge oder Barytlauge bei derselben (Biochem. Z. **25**, 1, 1910).
34. Enzymstudier II. Om Maalingen og Betydningen af Brintionkoncentrationen ved enzymatiske Processer (samt en Tilføjelse til denne Afhandling) (C-L-Medd. **8**, 1—153, 1909 og **8**, 373—377, 1909). Études enzymatiques II. Sur la mesure et l'importance de la concentration des ions hydrogène dans les réactions enzymatiques (avec une note supplémentaire) (C-L-Compt-Rend. **8**, 1—168, 1909 et **8**, 396—401, 1909). Enzymstudien II. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkoncentration bei enzymatischen Prozessen (mit einer Ergänzung) (Biochem. Z. **21**, 131—504, 1909 und **22**, 352—356, 1909).
35. S. P. L. Sørensen og S. Palitzsch, Om en ny Indikator, α -Naphtholphthalein, med Omslag i Nærheden af Neutralpunktet (C-L-Medd. **9**, 1—7, 1910). Sur un indicateur nouveau, α -naphtholphthaleine, ayant un virage au voisinage du point neutre (C-L-Compt-Rend. **9**, 1—7, 1910). Über einen neuen Indikator, α -Naphtholphthalein, mit Umschlag in der Nähe des Neutralpunktes (Biochem. Z. **24**, 381—386, 1910).
36. S. P. L. Sørensen og S. Palitzsch, Om Maalingen af Brintionkoncentrationen i Havvand (C-L-Medd. **9**, 8—33, 1910). Sur la mesure de la concentration en ions hydrogène de l'eau de mer (C-L-Compt-Rend. **9**, 8—37, 1910). Über die Messung der Wasserstoffionenkoncentration des Meerwassers (Biochem. Z. **24**, 387—415, 1910).
37. Om Enzymer: Foredrag i Selskabet for Naturlærens Udbredelse d. 3. Novbr. 1909 ved Tildelingen af Ørsted's Medaillen (Fysisk Tidsskrift **8** Aarg. S. 53—61).
38. The measurement and the significance of the hydrogen-ion-concentration in biological processes. Lecture given at the annual meeting of "British Association", Birmingham 1912.
39. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkoncentration bei biologischen Prozessen (Erg. Physiol. **12**, 393—532, 1912).
40. S. P. L. Sørensen og S. Palitzsch, Om „Saltfejl“ ved den kolorimetriske Maaling af Havvandets Brintionkoncentration (C-L-Medd. **10**, 228—234, 1913). Sur "l'erreur de sel" dans la mesure colorimétrique de la concentration des ions hydrogène de l'eau de mer (C-L-Compt-Rend. **10**, 252—258, 1913). Über den „Salzfehler“ bei der kolorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkoncentration des Meerwassers (Biochem. Z. **51**, 307—313, 1913).
41. S. P. L. Sørensen, Margrethe Sørensen og K. Linderstrøm-Lang, Om „Saltfejl“ ved Kinhydron-Elektroden (C-L-Medd. **14**, Nr. 14, 28 Sider). Sur l'erreur de sel inhérente à l'électrode de quinhidrone C-L-Compt-Rend. **14**, Nr. 14, 1921 und Annales de Chimie **16**.
42. S. P. L. Sørensen og K. Linderstrøm-Lang, Om Bestemmelsen og Størrelsen af π_0 ved elektrometriske Maalinger af Brintionkoncentrationen (C-L-Medd. **15**, Nr. 6, 1924). On the determination and value of π_0 in electrometric measurement of hydrogen-ion-concentration (C-L-Compt-Rend. **15**, Nr. 6, 1924).
43. S. P. L. Sørensen og Lydia Katschioni-Walther, Om Pepsinspaltningen (C-L-Medd. **17**, Nr. 7). On peptic hydrolysis (C-L-Compt-Rend. **17**, Nr. 7, 1927).
44. S. P. L. Sørensen, Hydrogen-Ion Concentration. Lecture given to the Society of Chemical Industry at the Leathersellers' Hall on July 16, 1931 (J. Soc. chem. Ind. **50**, Nr. 31, 278 bis 281, 1931).
45. S. P. L. Sørensen, Die Bedeutung der Wasserstoffionenkoncentration (Österr. Chemiker-Ztg. **34**, 188, 1931).
46. S. P. L. Sørensen, H. Holter and B. Andersen, Bemerkungen zu einigen Abhandlungen über Propepsin und Prochymosin (Biochem. Z. **271**, 199, 1934).
- c) Proteinstudien.
47. S. P. L. Sørensen og E. Jürgensen, Om Proteinstoffernes Koagulation ved Opvarmning (C-L-Medd. **10**, 1—47, 1911); Sur la coagulation des substances proteiques par chauffage (C-L-Compt-Rend. **10**, 1—51, 1911); Über die Hitze-koagulation der Proteine (Biochem. Z. **31**, 397 bis 442, 1911).
48. S. P. L. Sørensen og Margrethe Høyrup, Om Fremstilling af Ægalbuminopløsninger med vel defineret Sammensætning samt om de benyttede analytiske Metoder (C-L-Medd. **12**, 1—65, 1916). On the preparation of egg-albumin solutions of well-defined composition and on the analytical methods used (C-L-Compt-Rend. **12**, 1—67, 1916).
49. Om Ægalbumin (3 Foredrag holdt i Kemisk Forening i København, Marts-April 1916, trykt i Tidsskrift for Kemi, Farmaci og Terapi Nr. 9 bis 18, 1917); nur in dänischer Sprache veröffentlicht.
48. und 50.—53. Proteinstudier I—V (Studies on Proteins I—V).
50. S. P. L. Sørensen under Medvirkning af Margrethe Høyrup, Jenny Hempel og S. Palitzsch, Om Ægalbuminets Syre- og Basebindingsveie (C-L-Medd. **12**, 66—157, 1917). On the capacity of eggalbumin to combine with acids or bases (C-L-Compt-Rend. **12**, 68—163, 1917).
51. S. P. L. Sørensen og Margrethe Høyrup, Om Sammensætningen og Egenskaberne af det ved Hjælp af Ammoniumsulfat i krystallinsk Form udskilte Ægalbumin (C-L-Medd. **12**, 158 bis 206, 1917). On the composition and properties of egg-albumin separated in crystalline form by means of ammonium sulphate (C-L-Compt-Rend. **12**, 164—212, 1917).
52. S. P. L. Sørensen og Margrethe Høyrup, Om Ligevægtstilstanden mellem det udkrystalliserede Ægalbumin og den omgivende Møderlud

- og om Anvendeligheden af den Gibbsske Fase-
lov paa saadanne Systemer (C-L-Medd. 12, 207
bis 254, 1917). On the state of Equilibrium
between crystallised egg-albumin and surround-
ing mother liquor, and on the applicability of
Gibbs' phase rule to such systems (C-L-Compt-
Rend. 12, 213—261, 1917).
53. S. P. L. Sørensen under Medvirkning af J. A.
Christiansen, Margrethe Høyrup, S. Gold-
schmidt og S. Palitzsch, Om Ægalbumin-
opløsningers osmotiske Tryk (C-L-Medd. 12,
255—364, 1917). On the osmotic pressure of
egg-albumin solutions (C-L-Compt-Rend. 12,
262—372, 1917).
- Die Nummern 48 und 50—53 sind in deutscher
Sprache in der Z. physiol. Chem. 103, 1—79;
104—323 und 106, 1—129 veröffentlicht worden.
54. S. P. L. Sørensen, Sur l'albumine du blanc
d'œuf de poule (Bull. Soc. chim. France 29,
593—624, 1921).
55. S. P. L. Sørensen og S. Palitzsch, Om krystal-
linske Ægalbuminsalte, udskilte ved Hjælp af
andre Salte end Ammoniumsulfat (C-L-Medd.
15, Nr. 2, 10 S., 1923). Studies on Proteins:
VI. On crystalline egg-albumin salts, precipi-
tated by salts other than sulphate of ammonia
(C-L-Compt-Rend. 15, Nr. 2, 1923) (in
deutscher Sprache in Z. physiol. Chem. 130,
72—83, 1923).
56. S. P. L. Sørensen, Proteinstofferne i Urt og Øl
(Svenska Bryggareföreningens Månadsblad 39
Årg. Nr. 3, 1924).
57. S. P. L. Sørensen og Margrethe Sørensen, Pro-
teinstudien: VII. Om Proteinstoffernes Koagu-
lation ved Opvarmning (C-L-Medd. 15, Nr. 9).
On the coagulation of proteins by heating (C-L-
Compt-Rend. 15, Nr. 9, 1924).
58. Proteinstudien: VIII. Om Serumglobulinernes
Opløselighed (C-L-Medd. 15, Nr. 11). Studies
on proteins: VIII. On the solubility of the
serum globulins (C-L-Compt-Rend. 15, Nr. 11,
1923) (J. Amer. chem. Soc. 47, 457—469, 1925)
und The Harvey Society Jahresbericht).
59. Proteins: Lectures given in the USA. in 1924.
Octav 142 S. The Fleischmann Laboratories
1925. Contents: On the solubility of the serum
globulins. Osmotic Pressure of Proteins. Coa-
gulation of Proteins by Heating. Characteriza-
tion of Proteins. Breadmaking, Hydrogen-ion
Concentration, Proteins, Louis Pasteur. Infor-
mal Address before the Chicago Chemical Club.
60. Proteinstudien: IX. Saltkoncentrationens Ind-
flydelse paa Ægalbuminets Syrebindingsevne.
Af K. Linderstrøm-Lang og Ellen Lund
(C-L-Medd. 16, Nr. 5). The influence of salt
concentration on the acid binding capacity of
egg-albumin (C-L-Compt-Rend. 16, Nr. 5, 1926).
61. De genuine Proteinstoffers Sammensætning og
Karakterisering (C-L-Medd. 16, Nr. 8). Sur
la composition et la caractérisation des pro-
teines naturelles (C-L-Compt-Rend. 16, Nr. 8,
1926) (J. chem. Soc. 1926, 2995—3009).
62. Proteinstudien: X. Ægalbuminopløsningers Vægt-
fylde og optiske Drejningsevne. Af Hans
Jessen-Hansen (C-L-Medd. 16, Nr. 10). Sur
le poids spécifique et le pouvoir rotatoire opti-
que des solutions d'albumine (C-L-Compt-Rend.
16, Nr. 10, 1927).
63. Proteinstudien: XI. Om Ægalbuminets Fosforind-
hold og Opløselighed. Af M. Macheboeuf,
Margrethe Sørensen og S. P. L. Sørensen
(C-L-Medd. 16, Nr. 12) (Gustav Komppa Fest-
skrift, Helsingfors 1927).
64. S. P. L. Sørensen, K. Linderstrøm-Lang and
Ellen Lund, The influence of salts upon the
ionisation of egg albumin. The Jacques Loeb
Memorial Volume, J. gen. physiol. 8, 543—599,
1927).
65. S. P. L. Sørensen og I. Sladek, Om Wo. Ost-
wald's „Bodenkörperregel“ og Kaseinets Oplø-
selighed i Natron (C-L-Medd. 17, Nr. 14). On
Wo. Ostwald's „Bodenkörperregel“ and the
solubility of casein in sodium hydroxide (C-L-
Compt-Rend. 17, Nr. 14, 1929). Über Wo. Ost-
wald's „Bodenkörperregel“ und die Löslichkeit
des Kaseins in Natron (Kolloid-Z. 49, 16, 1929).
66. S. P. L. Sørensen, De opløselige Proteinstoffers
Konstitution (Reversibelt dissociable Kompo-
nentsystemer) (C-L-Medd. 18, Nr. 5). The con-
stitution of soluble proteins (Reversibly disso-
ciable component system) (C-L-Compt-Rend.
18, Nr. 5, 1930). Die Konstitution der löslichen
Proteinstoffe als reversibel dissoziabile Kompo-
nentsysteme (Kolloid-Z. 53, 102, 1930).
67. S. P. L. Sørensen og Margrethe Sørensen, Om
Kuliltehæmoglobinet's Opløselighed og Disso-
ciationstendens i Ammoniumsulfatopløsninger
(C-L-Medd. 19, Nr. 11). The solubility and
dissociation tendency of carboxyhaemoglobin
in ammonium sulphate solutions (C-L-Compt-
Rend. 19, Nr. 11, 1933). Über die Löslichkeit
und Dissoziationstendenz des Kohlenoxyd-
Hämoglobins in Ammoniumsulfatlösungen (Bio-
chem. Z. 258, 16, 1933).
68. Om Ægalbumin. Foredrag i Selskabet for Natur-
lærens Udbredelse, 5. April 1916 (Fysisk Tids-
skrift 15 Aarg. S. 129—152).
69. S. P. L. Sørensen and Margrethe Sørensen,
The proteins in whey (C-L-Compt-Rend. Sér.
chim. 23, 55—99, 1939).
- d) Verschiedenes.
70. Sprængstoffernes, særlig Skydebomuldens, Frem-
stilling, Egenskaber og Undersøgelse, udarbej-
det til Brug ved Søminekorpset, Orlogsværftet
København 1900 (164 S.).
71. Om Arginin: Et Proteinspaltningsprodukts Histo-
rie. Foredrag i Kemisk Forening 1. Marts 1910
(Fysisk Tidsskrift 8. Aarg. S. 228—245).
72. Sulla determinazione e sul significato della con-
centrazione degli imidrossilioni nei processi enzi-
matici. „Pathologica“ Anno II Nr. 31. Genova
(1910).
73. Mindetale over S. M. Jørgensen, ved det extra-
ordinære Møde i Kemisk Forening i København
den 21. April 1914.
74. Udnyttede Byggets Næringsstoffer ligesaa fuld-
stændigt ved Ølfabrikation som ved Anvendelse
paa anden Maade. 14 S. Pjece udgivet af
Bryggeriforeningen København 1917.
75. S. P. L. Sørensen, „Breadmaking — Hydrogen
Ion Concentration — Proteins“ (Bakers Weekly
43, Nr. 13, 1924, und Baking Technology 3,
Nr. 10, 1924).
76. Om Jäsning. Foredrag ved det 3. skandinaviske
Bryggerimøde i Stockholm 11. Sept. 1928
(Bryggareföreningens Månadsblad Nr. 9 og 10,
1928).

Aus der Ecole sup. de Chimie Labor. de Chimie physique Mülthouse (Mülhausen i. E.),

In zwei Schichten getrennte Flüssigkeitsgemische und kritische Opaleszenz.

Von P. Mondain Monval und J. Quiquerez.¹⁾ (Eingegangen am 5. Juni 1939)

Ein sehr allgemeines Phänomen, das bei binären oder ternären Flüssigkeitsgemischen im Homogenitätsgebiet in der Nähe der Trübungskurve und noch besser nahe beim kritischen Punkt zu beobachten ist, ist das der kritischen Opaleszenz. Ihre direkte visuelle Beobachtung ist leicht und all denen, die Trübungspunktbestimmungen ausführen, wohl bekannt. Diese Gemische, die im durchfallenden Licht völlig durchsichtig sind, zeigen im auffallenden Licht eine opaleszierende braune, bläuliche oder grünliche Färbung, je nach dem Fall. Eine Untersuchung der primären und der Streustrahlung mit Nikols zeigt, daß sie polarisiert sind, wie die unter den gleichen Bedingungen von kolloiden Lösungen ausgesandten. Diese „Opaleszenz“ homogener Gemische macht sich nur in der Nähe der Entmischungskurve bemerkbar. Ihre Intensität ändert sich mit der Konzentration der Gemische und scheint unmittelbar beim kritischen Punkt ein Maximum zu zeigen. Sie hängt wesentlich von der Art der Bestandteile ab und kann zuweilen so stark werden, daß sie die Beobachtung der Trennung in zwei Schichten, die sich durch eine milchige Trübung, welche sich gewöhnlich mit großer Deutlichkeit von der Opaleszenz selbst unterscheidet, erschwert.

Die Theorie der kritischen Opaleszenz von Gemischen ist von sehr vielen Forschern untersucht worden (Donnan, Wilh. und Wo. Ostwald, Smoluchowsky, Friedländer, Lehmann usw.). Ihre Gesichtspunkte und Schlüsse gehen beträchtlich auseinander. Außerdem scheint keiner von ihnen einen besonders interessanten Punkt in der Frage um die kritische Opaleszenz der Gemische bemerkt und infolgedessen auch nicht untersucht zu haben: Warum zeigen gewisse binäre oder ternäre Gemische im kritischen Gebiet kein Opaleszenzgebiet? Warum zeigen dagegen andere Gemische unter den gleichen Bedingungen eine beträchtliche Opaleszenz? Wir hoffen in der vorliegenden Mitteilung für diesen Punkt eine befriedigende Erklärung zu geben die unmittelbar durch das Experiment gestützt wird, und sehr gut mit den allgemein angenommenen Hypothesen über die Konstitution der opaleszierenden Lösungen übereinstimmt.

Es steht außer Zweifel, daß für die partiell mischbaren in Frage kommenden Gemische der am häufigsten beobachtete Fall der ist, daß eine mehr oder weniger leicht erkennbare Opaleszenz auftritt. Der Fall der völligen Abwesenheit einer Opaleszenz ist sehr viel seltener und ist nur gelegentlich mitgeteilt worden, wenn sie nicht in der Literatur verschwiegen oder gar ignoriert wurde. Dieser letztere Fall, der in Wirklichkeit verhältnismäßig selten ist, ist dennoch leicht möglich, wie wir weiter unten an Hand zahlreicher Beispiele ausführen werden.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Trennung in zwei Schichten mußten wir für zahlreiche ternäre heterogene Systeme die Änderungen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur für viele physikalische Eigenschaften systematisch untersuchen, wie z. B. die Dichte, den Brechungsindex, die Oberflächenspannung und die Viskosität. Diese Untersuchung hat uns dazu geführt, die folgende Tatsache zu erkennen, die durch zahlreiches experimentelles Material gestützt ist und die eine interessante Beziehung zwischen dem Brechungsindex und der kritischen Opaleszenz augenfällig macht:

Die ternären Systeme, die aus drei flüssigen Bestandteilen mit sehr nahe benachbarten Brechungsindizes bestehen, zeigen die Erscheinung der kritischen Opaleszenz nicht. Wenn die Indizes dieser Bestandteile eine geringe Abweichung zeigen, so zeigt sich die Opaleszenz in geringer Intensität innerhalb eines sehr engen Gliedes und sehr nahe beim kritischen Punkt. Wenn die Abweichungen der Indizes beträchtlich werden, so verbreitert sich das Gebiet der Opaleszenz und erstreckt sich mehr und mehr entlang der Trübungskurve. Außerdem steigt die Intensität der Opaleszenz im selben Sinne wie der Unterschied in den Indizes.

Um zu diesen Schlüssen zu gelangen, haben wir eine lange Reihe von Untersuchungen angestellt, die sich auf etwa fünfzig ternäre partiell mischbare Systeme erstreckten. Unter diesen sind natürlich die Systeme, die eine kritische Opaleszenz zeigen, bei weitem die zahlreichsten, da es auch diejenigen sind, deren Bestandteile die größten Unterschiede in den Indizes zeigen, eine offensichtlich leicht zu erfüllende Bedingung.

Wir haben jedoch auch, auf dem Prinzip der Indizes, das wir soeben erläuterten, fußend, etwa

¹⁾ Z. T. mitgeteilt auf dem Intern. Chem. Kongr. Rom 1938. — Übersetzt von W. Mischke (Leipzig).

fünfzehn ternäre Gemische ohne Opaleszenz herstellen können, von denen die meisten in der Tabelle I enthalten sind. Für jedes untersuchte ternäre Gemisch wurde zunächst die gesamte oder der größte Teil der Entmischungskurve bestimmt mit Hilfe der Methode der Trübungspunktbestimmung im Thermostaten von 25°. Es wurde dabei eine gewisse Anzahl homogener Gemische, die sehr nahe der Trübungskurve lagen, unmittelbar in der Nähe des kritischen Punktes, hergestellt. Die Temperatur wurde leicht erniedrigt und eine sehr aufmerksame Beobachtung der homogenen Mischung erlaubte mit Sicherheit festzustellen, ob der Entmischung die Erscheinung der Opaleszenz voranging oder nicht. Die Tabelle I enthält eine Reihe untersuchter ternärer Systeme. Für jeden Bestandteil ist sein Bre-

chungsindex bei 15° C ($\lambda = 5876 \text{ \AA}$) angegeben. Eine Spalte gibt die Abweichungen der Indizes der jedes ternäre Gemisch bildenden Bestandteile an. Eine letzte Spalte enthält die Ergebnisse über die Beobachtung der Opaleszenz. Wir haben desgleichen eine ganz ähnliche Untersuchung an vier binären Systemen von begrenzter Mischbarkeit ausgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

Es folgt aus all diesen Angaben, daß, wenn der Unterschied in den Indizes der Bestandteile von der Größenordnung von zwei oder drei Einheiten in der zweiten Dezimalen ist, die kritische Opaleszenz dem Beobachter praktisch gleich Null erscheint. Wenn dieser Unterschied über vier Einheiten in der zweiten Dezimalen hinausgeht, beginnt die Opaleszenz sich in einem sehr engen

Tabelle I.

Bestandteile Indizes bei 15° ($\lambda = 5876 \text{ \AA}$)					Differenz der Indizes	Opaleszenz	
Wasser	1,3334	Athylalkohol	1,3638	n-Pentan	1,3605	0,0304	null
		Athylalkohol	1,3638	Petroläther	1,3680	0,0346	null
		Athylalkohol	1,3638	n-Hexan	1,3779	0,0445	sehr schwach
		Athylalkohol	1,3638	Leichtbenzin	1,4060	0,0726	ziemlich
		Athylalkohol	1,3638	Benzol	1,5044	0,1710	stark
		Athylalkohol	1,3638	Toluol	1,4999	1,1665	stark
		Athylalkohol	1,3638	m-Xylol	1,4998	0,1664	stark
		Athylalkohol	1,3638	Anilin	1,5889	0,2555	sehr stark
		Athylalkohol	1,3638	Athylformiat	1,3625	0,0291	null
		Athylalkohol	1,3638	Athylazetat	1,3751	0,0417	sehr schwach
		Athylalkohol	1,3638	Tetrachlorkohlenstoff	1,4632	0,1298	stark
		Athylalkohol	1,3638	Schwefelkohlenstoff	1,6322	0,2988	äußerst stark
		Methylalkohol	1,3306	n-Pentan	1,3605	0,0271	null
		Methylalkohol	1,3306	Benzol	1,5044	0,1710	stark
		Methylalkohol	1,3306	Athylformiat	1,3625	0,0291	null
		Athyläther	1,3555	Methylalkohol	1,3306	0,0249	null
		Athyläther	1,3555	Athylalkohol	1,3638	0,0304	null
		Athyläther	1,3555	iso-Propylalkohol	1,3791	0,0457	sehr schwach
		Athyläther	1,3555	n-Propylalkohol	1,3870	0,0536	schwach
		Athyläther	1,3555	Azeton	1,3617	0,0283	null
		Athyläther	1,3555	Ameisensäure	1,3734	0,0400	null
		Athyläther	1,3555	Essigsäure	1,3739	0,0405	null
		Butyläther	1,3990	Athylalkohol	1,3638	0,0656	deutlich
		Azeton	1,3617	n-Pentan	1,3605	0,0283	null
		Ameisensäure	1,3724	Athyläther	1,3555	0,0400	null
		Essigsäure	1,3739	Athyläther	1,3555	0,0405	null
		Essigsäure	1,3739	Benzol	1,5044	0,1710	stark
		Essigsäure	1,3739	Toluol	1,4999	0,1665	stark
Essigsäure- anhydrid 1,3923	n-Hexan	1,3779	Azeton	1,3617	0,0306	null	
Essigsäure- anhydrid 1,3923	Leichtbenzin	1,4060	Azeton	1,3617	0,0443	null	

Tabelle II.

Systeme				t° krit.	Differenz der Indizes	Opaleszenz
Nitrobenzol	1,5548	n-Hexan	1,3779	20,2°	0,1769	sehr stark
Anilin	1,5889	Zyklohexan	1,4289	30,95°	0,1600	sehr stark
Methylalkohol	1,3306	n-Pentan	1,3605	14,5°	0,0299	sehr schwach
Essigsäureanhydrid	1,3923	Leichtbenzin	1,4060	54°	0,0137	null

Konzentrationsgebiet unmittelbar in der Nähe des kritischen Punktes zu zeigen und gewinnt dann an Intensität und Ausdehnung im selben Maße, wie dieser Unterschied zunimmt. Für beträchtliche Unterschiede in den Indizes begleitet sie schließlich die Entmischungskurve in ihrer gesamten Ausdehnung. Das ist z. B. der Fall bei dem ternären Gemisch Wasser—Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff. Übrigens wurde an diesem ternären Gemisch zum ersten Male die kritische Opaleszenz beobachtet oder genauer mitgeteilt, und zwar von Guthrie.

Es wäre interessant gewesen, ternäre Gemische zu untersuchen, deren Bestandteile alle drei hohe Brechungsindizes, z. B. von der Größenordnung 1,50, zeigten. Leider haben wir aber weder in der Literatur partiell mischbare ternäre Gemische, die diese Bedingung erfüllen, finden können, noch selbst solche herstellen können.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die kritische Opaleszenz sich in gleicher Weise bei Temperaturen, die um ein geringes über der des kritischen Punktes eines reinen Körpers liegen, zeigt. Wenn wir in diesem letzteren Falle die Temperatur der Versuchsflüssigkeit langsam von $\Theta + \varepsilon$ auf Θ senken, so beobachten wir im allgemeinen das Auftreten einer Art Nebel, der der Trennung in zwei Phasen vorangeht: die eine flüssig, die andere gasförmig. Unser Prinzip der Index-Differenzen scheint auf einen solchen Fall völlig anwendbar zu sein, da Flüssigkeit und Dampf einige Grade unterhalb des kritischen Punktes merklich verschiedene Brechungsindizes besitzen und da kein prinzipieller Unterschied von diesem Gesichtspunkt aus gemacht werden kann zwischen einem binären System, das in zwei flüssige Schichten getrennt ist, und einem aus einem einzigen Bestandteil bestehenden System, das eine gasförmige und eine flüssige Phase bildet. In diesem letzteren Fall tritt die flüssige Phase bei der kritischen Temperatur und etwas darüber in Form eines Nebels von feinen Tröpfchen auf, die in der gasförmigen Phase von abweichendem Brechungsindex verteilt sind, was die beobachtete Opaleszenz erklärt.

Chemische Reaktion und kritische Opaleszenz.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die heterogenen ternären Systeme ohne Opaleszenz waren wir zunächst, ehe wir den Einfluß der Brechungsindizes erkannten, gezwungen, verschiedene Hypothesen anzunehmen, und wir haben uns insbesondere gefragt, ob das Ausbleiben der Opaleszenz nicht mit der Gegenwart

eines bestimmten Bestandteiles zusammenhänge oder ob es eine chemische Reaktion sei, die dies bewirke.

Ohne auf die Einzelheiten unserer Untersuchungen einzugehen, genügt es zunächst, die Tabelle I (die übrigens nur einen Teil unserer Resultate enthält) zu betrachten, um zuzugeben, daß diese beiden Hypothesen einer Prüfung durch die Tatsachen nicht standhalten.

Daß ein einzelner Bestandteil keinen Einfluß haben kann, ist fast sofort ersichtlich. Es gibt tatsächlich keinen einzigen Bestandteil in unseren ternären Gemischen ohne Opaleszenz, dessen Vorhandensein als notwendig zu betrachten wäre, da andere ternäre Gemische ohne Opaleszenz in Abwesenheit dieses Bestandteiles haben hergestellt werden können und da weiterhin durch eine Veränderung des einen der beiden anderen Bestandteile trotz seiner Gegenwart ein ternäres Gemisch mit Opaleszenz erhalten werden kann. So kann z. B. der Äthylalkohol, der zahlreiche ternäre Gemische ohne Opaleszenz herzustellen erlaubt (u. a. mit Wasser und Äther), vollkommen durch Azeton ersetzt werden, was gleichfalls ein ternäres Gemisch ohne Opaleszenz ergibt; während bei Gegenwart von Alkohol und Wasser ein Ersatz des Äthers durch Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff oder Anilin ein ternäres Gemisch ergibt, das eine beträchtliche Opaleszenz zeigt. Dadurch dürfte erwiesen sein, daß ein einzelner Bestandteil keine besondere Rolle spielen kann.

Daß auch die chemischen Beziehungen keinen Einfluß haben können, kann ganz ähnlicher Weise ersichtlich gemacht werden. Bei Betrachtung der ternären Gemische Wasser—Äther—normale Alkohole wird man feststellen, daß die Opaleszenz bei den Gemischen, wo die ersten Glieder Methyl- und Äthylalkohol auftreten, null ist, in dem System Wasser—Äther—*n*-Propylalkohol auftritt und mit den höheren Gliedern der normalen Alkoholreihe immer stärker wird. Andererseits beobachten wir bei Ersatz des Äthyläthers durch den Butyläther eine deutliche Opaleszenz in dem System Wasser—Butyläther—Äthylalkohol. Es ist also weder die Funktion des primären Alkohols, noch die Funktion der Äther, die das Verschwinden der Opaleszenz hervorrufen.

Zahlreiche Beispiele bestätigen, daß die chemische Funktion keinen Einfluß hat. Wenn wir z. B. in dem opaleszenzfreien System: Wasser—Methylazetat—Äthylalkohol den Ester durch Äthylazetat ersetzen, so tritt Opaleszenz auf. Also auch hier spielt die Esterfunktion keine aktive Rolle in Hinsicht auf die Opaleszenz.

Die ausführliche Untersuchung von 50 ternären Gemischen erlaubt uns den Schluß, daß es weder die Gegenwart des einen oder anderen Bestandteiles, noch die chemische Funktion ist, die das Auftreten oder Verschwinden der kritischen Opaleszenz verursacht. Dagegen haben wir, indem wir uns auf das Prinzip der Brechungsindizes stützten, a priori eine gewisse Zahl von ternären Gemischen voraussagen können, die keinerlei Opaleszenz besitzen, was der Versuch regelmäßig ohne Ausnahme bestätigte. Außerdem ist in Übereinstimmung mit demselben Prinzip die kritische Opaleszenz um so intensiver und erstreckt sich über ein um so größeres Gebiet der Trübungsisothermen, je stärker die Brechungsindizes der Bestandteile voneinander abweichen.

Gültigkeit des Prinzips der Brechungsindizes.

Wir haben im Vorangehenden gezeigt, daß es in einem binären oder ternären System genüge, daß die Brechungsindizes der Bestandteile untereinander nur einen geringen Unterschied zeigten (einige Einheiten in der zweiten Dezimalen), damit das Phänomen der kritischen Opaleszenz nicht auftritt.

Diese Bedingung ist jedoch nicht immer notwendig. Es gibt tatsächlich ternäre Gemische, die aus drei Bestandteilen bestehen, deren Brechungsindizes im reinen Zustande untereinander viel größere Unterschiede zeigen und die dennoch keine Opaleszenz besitzen.

Es sind das die beiden Systeme:

Wasser (1,3334); Chloroform (1,4601);
Azeton (1,3617);

Wasser (1,333); Zyklohexan (1,4289);
Azeton (1,3617);

die keine kritische Opaleszenz zeigen, obwohl die Unterschiede der Indizes bis zu 12 Einheiten in der zweiten Dezimalen betragen. Anstatt daß diese beiden Beispiele dem Prinzip der Indizes widersprechen, bestätigen sie es und verallgemeinern es sogar. Untersucht man die Brechungsindizes entlang der Entmischungskurve, so zeigt sich tatsächlich, daß in einiger Entfernung vom kritischen Punkt die Indizes zweier entsprechender Punkte schon äußerst nahe benachbart sind, obwohl die der Bestandteile ziemlich voneinander abweichen. Das weist darauf hin, daß der Verteilungskoeffizient des Azetons zwischen Wasser und Chloroform derart ist, daß es sich in der Hauptsache in der Schicht verteilt, die von vornherein den größten Brechungsindex hat. Es folgt daraus

eine sehr rasche Abnahme des Brechungsindex der nichtwässrigen Schicht, woraus eine rasche Abnahme des Unterschiedes zwischen den Indizes der zwei Schichten folgt. Diese Beispiele erlauben uns das Prinzip der Indizes zu verallgemeinern, indem wir es in leicht abgeänderter Form genauer so ausdrücken:

Die heterogenen Flüssigkeitsgemische zeigen im kritischen Gebiet keine Opaleszenz, wenn die beiden betrachteten Schichten selbst in einiger Entfernung vom kritischen Punkt sehr benachbarte Brechungsindizes besitzen. Die Systeme, bei denen die Indizes der drei Bestandteile sehr wenig voneinander differieren, erfüllen selbstverständlich, sozusagen schon durch ihre Anlage, diese Bedingung, Schichten zu bilden, die sehr benachbarte Indizes besitzen. Sie stellen also alle zusammen nur einen Spezialfall für ein viel allgemeineres Prinzip dar.

Wir werden also dieses Prinzip wie folgt formulieren:

Die Erscheinung der kritischen Opaleszenz steht in enger Beziehung zu den Brechungsindizes der Bestandteile. In all den Gemischen, wo der maximale Unterschied zwischen den Indizes der Bestandteile schwach ist (weniger als vier Einheiten in der zweiten Dezimalen), tritt überhaupt keine Opaleszenz auf. Sie kann außerdem fehlen bei viel größeren Unterschieden in den Indizes der Bestandteile, falls der Verteilungskoeffizient derart ist, daß selbst bei einiger Entfernung vom kritischen Punkt die Brechungsindizes der entsprechenden Schichten äußerst nahe beieinander liegen.

Charakter der kritischen Opaleszenz.

Die Beziehung, die wir soeben zwischen den Brechungsindizes der entsprechenden Schichten und der kritischen Opaleszenz angegeben haben, gleicht sich gut der Theorie an, die die opaleszierenden Gemische einer kolloiden Emulsion von unendlich kleinen Tröpfchen gleichsetzt. Man versteht tatsächlich, daß ein solches heterogenes System bei hohem Dispersitätsgrad optisch homogen erscheinen kann, falls die dispersen Teilchen denselben Brechungsindex besitzen wie das Dispersionsmittel. Es muß übrigens betont werden, daß diese optische Homogenität nicht etwa die Heterogenität des Systems überhaupt verschwinden läßt, denn diese Heterogenität kann noch durch das Studium der Veränderung anderer physikalischer Eigenschaften, wie insbesondere der Viskosität, nachgewiesen werden. Man weiß nämlich, daß der Übergang in die homogene Zone

in der Nähe des kritischen Gebietes von einer anomalen Erhöhung der Viskosität begleitet ist. Die Untersuchung zahlreicher heterogener Systeme von diesem Gesichtspunkt aus hat uns direkt erkennen lassen, daß diese nach den allgemein angenommenen Hypothesen der Existenz einer kolloiden Emulsion zuzuschreibende Erhöhung der Viskosität auch in den ternären Gemischen ohne Opaleszenz auftritt und dadurch die Heterogenität dieser Systeme anzeigt. Man muß also schließen, daß die Opaleszenz lediglich die sichtbare — jedoch wenig empfindliche — Äußerung eines viel wichtigeren Phänomens ist, das durch andere physikalische Vorgänge von größerer Empfindlichkeit erfaßbar ist und das auf der Existenz einer kolloiden Emulsion im Homogenitätsgebiet nahe beim kritischen Punkt beruht.

Wir können im Rahmen dieser Mitteilung trotz ihres Interesses nicht auf die Nebenfragen

der kritischen Opaleszenz eingehen. Es sei hier jedoch auf die Beziehung hingewiesen, die wir mangels genügender theoretischer Grundlagen lediglich mitteilen können, eine Beziehung zwischen dem Ausbleiben der Opaleszenz und der Geschwindigkeit, mit der die Trennung in zwei Schichten erfolgt. Zahlreiche Versuche über ternäre Gemische haben es tatsächlich erlaubt festzustellen, daß ein Gemisch ohne Opaleszenz mit sehr großer Geschwindigkeit sich entmischt, während ein stark opaleszierendes Gemisch sich mit äußerster Langsamkeit entmischt. Es ist das eine merkwürdige Tatsache, die übrigens auch vom Gesichtspunkt der industriellen Praxis aus interessant ist und die neben vielen anderen sehr wohl zeigt, daß das Studium gewisser zur reinen Wissenschaft gehöriger Phänomene erlaubt, zu Resultaten zu gelangen, aus denen die Technik wertvolle Fingerzeige entnehmen kann.

Eine weitere Mitteilung folgt.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient. III.

Die Adsorption von Neutralsalzen. Erste Mitteilung.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

1. In den vorangehenden zwei Abhandlungen¹⁾ wurde gezeigt, daß die Adsorption starker Säuren durch Kohle aus wässrigen und aus organischen Lösungsmitteln sowie ihren Gemischen über ein sehr großes Konzentrationsgebiet der einfachen linearen Gleichung gehorcht:

$$f_x^{\pm} = a \cdot f_{c-x}^{\pm} + b,$$

worin $f_x^{\pm}$ der Aktivitätskoeffizient der adsorbierten Lösung von der virtuellen Konzentration x (x gleich der Konzentrationsdifferenz vor und nach der Adsorption in Mol/Liter), $f_{c-x}^{\pm}$ der Aktivitätskoeffizient der Gleichgewichtslösung, und a und b Konstanten sind.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden sowie der folgenden Arbeiten zu untersuchen, ob und wie weit diese neue einfache Adsorptionsisotherme auch für die Adsorption von Neutralsalzen gilt.

Wir unterscheiden bei dieser Prüfung zunächst noch nicht zwischen den verschiedenen Arten der Adsorption, die im Falle der Neutralsalze beobachtet wurden, also zwischen apolarer und polarer, gleichmäßiger Adsorption beider Ionen und Austausch- bzw. hydrolytischer Adsorption, zwischen orientierter und unorientierter, potentialbestimmender und das Potential nur sekundär

beeinflussender Adsorption usw. Wir untersuchen vielmehr induktiv, für welche experimentellen Fälle die lineare A.K.-Adsorptionsgleichung gilt. Natürlich wird sich auf diese Weise von selbst der Geltungsbereich der Gleichung herausstellen. Ähnlich wie im Falle der Adsorption starker Säuren besteht auch hier die Möglichkeit, Beschränkungen in der Gültigkeit der linearen Gleichungen, wie wir sie bereits bei extrem kleinen und extrem großen Konzentrationen bei der Säureadsorption beobachtet haben, zu erfassen durch die dreikonstantige allgemeine A.K.-Gleichung, die loc. cit. angegeben wurde. Von besonderem Interesse wird schließlich die Frage sein, in welchem Verhältnis diese A.K.-Gleichungen stehen zu den anderen bereits bekannten Gleichungen, z. B. der bekannten logarithmischen bzw. Exponentengleichung oder (im Falle der Adsorption potentialbestimmender Ionen) zu der ein großes Material erfassenden Lange'schen Gleichung²⁾. Zur Diskussion dieser Fragen ist aber offenbar die ausführliche Prüfung des Geltungsbereiches der linearen A.K.-Gleichung Vorbedingung.

²⁾ Siehe den ausgezeichneten Sammelbericht von E. Lange und A. Kellermann, Kolloid-Z. **81**, 88 (1937).

¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **87**, 128, 284 (1939).

Als Adsorbens betrachten wir auch im folgenden vorwiegend Kohle und erst in zweiter Linie andere Adsorbentien. Als Adsorbenda haben wir insbesondere anorganische Neutralsalze in Betracht zu ziehen, allgemein stark bzw. weitgehend dissoziierte Elektrolyte, für welche ja die physikalische Elektrolyttheorie — die Grundlage auch vorliegender Rechnungen — aufgestellt wurde. Auch hier wird es wieder von besonderem Interesse sein festzustellen, ob bei schwach oder komplex dissoziierenden Salzen (wie etwa CdJ_2) die lineare A.K.-Gleichung versagt, so, wie dies bei der Adsorption schwacher Säuren der Fall war.

2. Messungsreihen über die Adsorption von Neutralsalzen besonders an Kohle sind angestellt worden u. a. von L. Michaelis und P. Rona³⁾, S. Odén, H. Anderson und E. W. Langelius⁴⁾, N. Schilow und Mitarbeitern⁵⁾ usw. Von diesen Arbeiten sind besonders diejenigen von Odén hervorzuheben, die ein außerordentlich großes und einheitlich gemessenes Versuchsmaterial enthalten. Nicht alle hierher gehörigen Arbeiten können für den vorliegenden Zweck benutzt werden, da die experimentellen Daten nicht immer bei konstanter Adsorbensmenge gewonnen, sondern in der bekannten unglücklichen Weise mit variierenden Kohlenmengen gemessen und mit einfacher Division durch m (der Kohlenmenge) dargestellt worden sind. Für die Funktion x , m gilt aber schon in einfachen Fällen die keineswegs lineare Krocker-Gleichung (siehe die erste Arbeit dieser Reihe, S. 132), so daß diese Versuche für eine quantitative Prüfung der vorliegenden Art ausfallen. Über die mit anderen Adsorbentien angestellten Messungen werden w. u. an Ort und Stelle Schrifttumsangaben gemacht werden.

3. Wir ordnen das Material nach dem Wertigkeitstypus der Salze als dem für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten wichtigen Kennzeichen. Wir erinnern uns an folgende Definitionsgleichungen:

$$\begin{aligned} 1-1; f^{\pm} &= f^+ = f^-; -\log f = 0,505 \sqrt{m} \\ 1_2-2; -\log f^{\pm} &= 0,505 \cdot 1 \cdot 2 \sqrt{3m}; \text{Gesamt-A.K.} \\ -\log f^+ &= 0,505 \cdot 1 \sqrt{3m}; \text{Kationen A.K.} \\ -\log f^- &= 0,505 \cdot 4 \sqrt{3m}; \text{Anionen A.K.} \\ -\log n f^+ &= 0,505 \cdot 1 \sqrt{1,5m}; \text{Einzelkationen-} \\ &\quad \text{A.K.} \end{aligned}$$

³⁾ L. Michaelis und P. Rona, *Biochem. Z.* **94**, 240 (1919).

⁴⁾ S. Odén, H. Anderson, E. W. Langelius, *J. phys. Chem.* **25**, 311, 385 (1921).

⁵⁾ N. Schilow und L. Lepin, *Z. physik. Chem.* **94**, 25 (1919); daselbst Angabe weiterer Arbeiten.

$$\begin{aligned} 2-1_2; -\log f^{\pm} &= 0,505 \cdot 2 \cdot 1 \sqrt{3m} \\ -\log f^+ &= 0,505 \cdot 4 \sqrt{3m} \\ -\log f^- &= 0,505 \cdot 1 \sqrt{3m} \\ -\log n f^- &= 0,505 \cdot 1 \sqrt{1,5m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3-1_3; -\log f^{\pm} &= 0,505 \cdot 3 \cdot 1 \sqrt{6m} \\ -\log f^+ &= 0,505 \cdot 9 \sqrt{6m} \\ -\log f^- &= 0,505 \cdot 1 \sqrt{6m} \\ -\log n f^- &= 0,505 \cdot 1 \sqrt{2m} \text{ usw.} \end{aligned}$$

Hier bedeutet m die Molarität, der Wurzelinhalt die Ionenstärke. Die Gleichungen zeigen, daß die Molarität einer gegebenen Elektrolytlösung in allen Fällen, bei denen ein Ion mehr als einwertig ist, durch vier verschiedene Aktivitätskoeffizienten zahlenmäßig definiert werden kann. Von diesen vier A.K. sind die ersten drei von der klassischen Theorie von Debye-Hückel gegeben. Der vierte A.K. ($n f^+$ oder $n f^-$) wurde vom Verfasser 1935 eingeführt, da es sich zeigte, daß bei Salzen mit mehreren gleichwertigen Ionen im Molekül die in der Wurzel stehende Ionenstärke auf eins dieser gleichwertigen Ionen bezogen werden muß, um Übereinstimmung mit der Wirkungsweise der einfach gebauten Moleküle zu erhalten. Der Wurzelinhalt ist also durch n , die Anzahl der gleichwertigen Ionen, zu dividieren.

Diese vier verschiedenen A.K. sind von vornherein gleichwertige Definitionen der Konzentrationen, die wir bei Adsorptionsversuchen messen. Man kann mit anderen Worten die Konzentration z. B. einer 0,1 molaren MgCl_2 -Lösung durch folgende vier verschiedene A.K. definieren:

$$\begin{aligned} f^{\pm} &= 0,280 & f^- &= 0,529 \\ f^+ &= 0,078 & n f^- &= 0,802 \end{aligned}$$

Man sieht, wie der Wert von f^+ am kleinsten, derjenige von $n f^-$ am größten ist. Diese Verschiedenheit erweist sich als ein sehr nützlicher Umstand für die Berechnung und Prüfung der linearen A.K.-Adsorptionsisothermen. Wie in den vorangehenden Arbeiten über Säureadsorption gezeigt wurde, versagt die Linearität gelegentlich bei den extremen Konzentrationen, also den kleinsten und größten Molaritäten bzw. den größten und kleinsten Werten der A.K., wobei wir zunächst von den Werten des Gesamtaktivitätskoeffizienten $f^{\pm}$ für die Konzentrationen ausgehen. Man erhält beispielsweise bei der Adsorption aus 0,5 m H_2SO_4 und höheren Konzentrationen eine Krümmung der bei den verdünnteren Lösungen streng linearen Kurve (vgl. loc. cit. I, S. 143, Fig. 10). Wählt man indessen als Definition der Molarität den Wert von $n f^+$, so gilt die Linearität bis zu 2 m H_2SO_4 . Man kann also durch geeignete Wahl der vier

zur Verfügung stehenden A.K. die Zahlenwerte der A.K. verschieben von den extremen zu mittleren Werten, indem man bei Adsorptionsversuchen in sehr hohen und sehr niedrigen Konzentrationen statt $f^\pm$ die Kationen- oder Anionen-A. K. sinngemäß zur Berechnung benutzt. Es ist dies ein durchaus berechtigtes Verfahren zunächst zur Prüfung der A.K. Isotherme im Einzelversuch. Will man Versuche mit verschiedenwertigen Salzen untereinander vergleichen, so ist natürlich stets derselbe A.K. anzuwenden.

4. Es ist hier ferner von Wichtigkeit, sich ins Gedächtnis zurückzurufen, daß die Begriffe „konzentriert“ und „verdünnt“ im Sinne der physikalischen A.K.-Theorie eine ganz andere Bedeutung haben als die Begriffe große und kleine Molarität im üblichen Sinne. Lösungen mit gleichem A.K. (und ebenfalls Lösungen von gleicher Aktivität, d. h. gleichem Wert von $f \cdot m$) sind natürlich nicht gleichmolar. Eine 0,1 molare Lösung eines Salzes mit mehrwertigem Ion hat eine viel kleinere Aktivität und einen viel kleineren A.K. als die 0,1 molare Lösung eines 1—1wertigen Salzes. Beistehende Tabelle I gibt einen Überblick über diese Verhältnisse. Nehmen wir an, daß bei (1—1) wertigen Elektro-

Tabelle I. Molarität, Wertigkeit und Aktivitätskoeffizient $f^\pm$.

Molarität	log m	1—1	2—1 ₂	3—1 ₃	4—1 ₄
5,0	0,699	$f^\pm=0,076$	—	—	—
2,0	,301	,196	0,004	—	—
1,0	,000	,316	,019	0,001	—
0,5	,699—1	,443	,060	,004	—
0,2	,301—1	,597	,168	,038	0,002
0,1	,000—1	,695	,284	,069	,010
0,05	,699—2	,733	,410	,152	,039
0,02	,301—2	,850	,569	,312	,127
0,01	,000—2	,891	,671	,431	,233
0,0 ₂ 3	,477—3	,939	,804	,637	,450
0,0 ₂ 1	,000—3	,964	,882	,765	,631
0,0 ₃ 3	,477—4	,980	,933	,864	,777
0,0 ₃ 1	,000—4	,988	,961	,919	,859
0,0 ₄ 3	,477—5	,993	,978	,955	,923
0,0 ₄ 1	,000—5	,995	,982	,975	,955

lyten die lineare A.K.-Isotherme zwischen den $f^\pm$ -Werten 0,150 und 0,950 gilt (was bei HCl z. B. annähernd der Fall ist), so würde dies einem Molaritätsbereich von etwa 2,0 bis 0,003 m entsprechen. Bei einem (2—1₂)wertigen Elektrolyten würde derselbe Geltungsbereich der A.K.-Geraden aber in das Gebiet der kleineren Molaritäten verschoben werden, wie Tabelle I zeigt.

Er würde einem Molaritätsbereich von etwa 0,2 bis 0,0003 m entsprechen. Noch stärker ist diese Verschiebung bei den Salzen mit höherwertigen Ionen. Wenn man also Adsorptionen von Neutralsalzen mit verschiedener Wertigkeit der Ionen miteinander vergleichen will, so darf man im Sinne der hier vertretenen Auffassung nicht Versuche mit gleichmolaren Lösungen anstellen, wie dies bei den bisherigen Versuchen die Regel war. Man kann hierbei in die Verlegenheit kommen, daß bei Berechnung des A.K. die Werte für die Adsorption der höherwertigen Ionen praktisch aus dem Vergleichsgebiet herausfallen, weil die Molaritäten für Salze mit mehrwertigen Ionen zu hoch gewählt wurden. Wir werden solche Fälle w. u. kennenlernen. Ein sinngemäßer Vergleich ist nur möglich bei Benutzung von Lösungen mit gleichem Bereich des Aktivitätskoeffizienten.

Adsorptionen von (1—1)wertigen Salzen.

5. Wir beginnen mit den systematischen Versuchen von Odén, Anderson und Langelius, die Blutkohle Merck pro analysi benutzten. Die Kohle wurde mit HCl und schließlich mit Leitfähigkeitswasser gereinigt, ohne daß die letzten Spuren von Cl' entfernt werden konnten, wie sich beim Schütteln mit konzentrierter K₂SO₄-Lösung zeigte. Charakteristisch für diese Messungen ist die Konzentrationsbestimmung mittels des Interferometers. In den Tabellen wird die Konzentrationsdifferenz vor und nach der Adsorption mit Hilfe interferometrischer Eichkurven graphisch bestimmt (= k in den Odén'schen Tabellen). Daneben finden sich noch Angaben über die Anfangskonzentrationen (b nach Odén) und die Gleichgewichtskonzentration (c). Die Differenz ($b-c$) sollte offenbar = k sein. In den Tabellen finden sich aber zuweilen Unterschiede zwischen diesen zwei Werten, die gelegentlich mehrere Prozente ausmachen können. Für die folgenden Rechnungen sind daher stets die Differenzen ($b-c$) neu gebildet und benutzt worden, in unserer Notierung also

c = Anfangskonzentration in Mol/Liter

$c-x$ = Gleichgewichtskonzentration in Mol/Liter

x = virtuelle Konzentration der adsorbierten Lösung in Mol/Liter.

Tabelle II und III geben die Berechnungen der ersten Versuchsreihen wieder; Fig. 1 zeigt die Resultate graphisch. Um das Aufeinanderfallen der Kennlinien in Fig. 1 zu vermeiden, ist die Ordinate mehrfach unterteilt worden.

Tabelle II. Adsorption von Alkali-Nitrat-
ten an Blutkohle; Odén. Kohle A I.

c	c—x	x	f _{c-x±}	f _{x±}	k
NaNO₃					
0,025	0,024	0,001	0,835	0,964	—
,050	,047	,003	,777	,938	—
,100	,092	,008	,703	,901	0,350
,200	,185	,015	,607	,868	,351
,500	,468	,032	,451	,812	,349
1,000	,949	,051	,322	,769	,354
$f_{x±} = 0,35 \cdot f_{c-x±} + 0,655$					

NH₄NO₃					
0,104	0,098	0,006	0,695	0,914	0,27
,300	,289	,011	,535	,885	,29
,500	,474	,026	,448	,829	,22
1,198	1,164	,034	,285	,807	,27
$f_{x±} = 0,26 \cdot f_{c-x±} + 0,730$					

CsNO₃					
0,043	0,039	0,004	0,794	0,929	0,346
,086	,078	,008	,723	,901	,341
,214	,199	,015	,595	,867	,356
,319	,297	,022	,531	,842	,352
,429	,400	,029	,479	,820	,344
,730	,704	(,026?)	(,377)	(,829)	—
$f_{x±} = 0,348 \cdot f_{c-x±} + 0,655$					

RbNO₃					
0,339	0,325	0,014	0,516	0,871	0,25
,776	,750	,026	,365	,829	,24
1,191	1,159	,032	,286	,812	,25
$f_{x±} = 0,25 \cdot f_{c-x±} + 0,740$					

Tabelle III. Adsorption von Alkali-Nitrat-
ten durch Blutkohle; Odén. Kohle A II.

c	c—x	x	f _{c-x±}	f _{x±}	k
KNO₃					
0,117	0,112	0,005	0,678	0,921	0,252
,181	,174	,007	,616	,907	,255
,337	,324	,013	,516	,876	,244
,444	,429	,015	,467	,867	,251
,659	,638	,021	,395	,845	,241
,889	,866	,023	,339	,838	,260
1,109	1,083	,026	,307	,829	,258
$f_{x±} = 0,25 \cdot f_{c-x±} + 0,750$					

NaNO₃					
0,100	0,095	0,005	0,699	0,921	0,288
,150	,143	,007	,644	,907	,290
,234	,224	,010	,577	,890	,295
,500	,480	,020	,447	,848	,287
$f_{x±} = 0,29 \cdot f_{c-x±} + 0,720$					

LiNO₃					
0,117	0,112	0,005	0,678	0,921	0,297
,234	,224	,010	,577	,890	,295
,399	,383	,016	,478	,863	,294
,585	,564	,021	,418	,845	,299
$f_{x±} = 0,296 \cdot f_{c-x±} + 0,720$					

Man erkennt aus den obersten beiden Ver-
suchsreihen mit Kohle A I, daß die Methode bei
den ersten Messungen noch stark schwankende

Resultate ergab. Bei NH₄NO₃ sind die Messungen
im Gebiete kleinster Konzentrationen offen-
kundig fehlerhaft, da der hier gestrichelt an-
gedeutete Kurvenverlauf völlig anomal, d. h.
gerade entgegengesetzt zu dem sonst bekannten
Verhalten in diesem Konzentrationsgebiet ist.
Dementsprechend zeigen auch die folgenden
Versuche diese Fehler nicht mehr. Es ergaben
sich vielmehr ausgezeichnete Geraden.

Das Zutreffen der Linearität wird in den
Tabellen II und III auch durch Berechnung der
a-Konstanten gemäß der Gleichung

$$f_{x±} = a \cdot f_{c-x±} + b$$

aufgezeigt (Spalte *k*). Die untersuchten Konzen-
trationen bewegen sich meist zwischen 0,1 und
1 m. Innerhalb dieses Gebietes ist die Konstanz
ausgezeichnet.

Aus der großen Zahl Odén'scher Messungen
bringen Tabelle IV und Fig. 2 die Adsorption von
drei Jodiden: KJ, NaJ und CsJ. Die A.K.-Ge-
raden dieser drei Salze liegen so nahe beisammen,
sie kreuzen sich sogar teilweise, daß die CsJ-Ge-
rade besonders gezeichnet wurde. Die Konstanz

Tabelle IV. Adsorption an Blutkohle A IV;
Odén.

c	c—x	x	f _{c-x±}	f _{x±}	k
KJ					
0,0010	0,0007	(0,0003)	(0,970)	(0,980)	(0,264)
,0050	,0020	,0030	,949	,938	,295
,0106	,0057	,0043	,916	,927	,281
,0200	,0141	,0058	,871	,915	,295
,0408	,0321	,0087	,812	,897	,294
,0625	,0512	,0113	,769	,884	,294
,0833	,0703	,0134	,735	,874	,294
,1250	,1083	0,167	,862	,860	,296
,1633	,1448	,0185	,642	,854	,305
,2508	,2256	,0285	,588	,822	,279
$f_{x±} = 0,29 \cdot f_{c-x±} + 0,658$					

NaJ; dasselbe					
0,0250	0,0163	0,0087	0,682	0,897	0,206
,0750	,0614	,0136	,750	,873	,204
,1000	,0846	,0154	,713	,866	,205
,1250	,1078	,0172	,683	,859	,204
,1250	,1080	,0170	,863	,859	,204
,2000	,1792	,0208	,611	,846	,206
,2500	,2263	,0237	,575	,836	,202
$f_{x±} = 0,204 \cdot f_{c-x±} + 0,720$					

CsJ; dasselbe					
0,0226	0,0139	0,0087	0,872	0,897	0,255
,0452	,0332	,0120	,807	,880	,254
,0710	,0564	,0146	,759	,869	,256
,0904	,0736	,0168	,730	,860	,254
,1125	,0936	,0189	,701	,857	,260
,1808	,1568	,0240	,631	,835	,254
$f_{x±} = 0,255 \cdot f_{c-x±} + 0,675$					

tenwerte in Tabelle IV zeigen auch rechnerisch die ausgezeichnete Gültigkeit der Linearität für diese Fälle. Und zwar gilt die lineare A.K.-Beziehung beim KJ im Konzentrationsbereich 0,005 bis 0,25 m, beim NaJ (soweit gemessen) im Bereiche 0,025 bis 0,25 m usw.

Tabelle V und Fig. 3 und 4 zeigen die Prüfung der linearen Adsorptionsisotherme bei vier weiteren Kaliumsalzen: KCl, KBr, KCNS und KClO_3 . Interessant ist die erste Zahl beim KCl, welche eine sog. negative Adsorption, also eine Konzentrationserhöhung in der überstehenden Flüssigkeit nach erfolgter Adsorption vortäuscht. In Wirklichkeit zeigt die negative Zahl nur die experimentelle Schwierigkeit, im Gebiete derartiger Verdünnungen genau zu arbeiten. Die Figuren

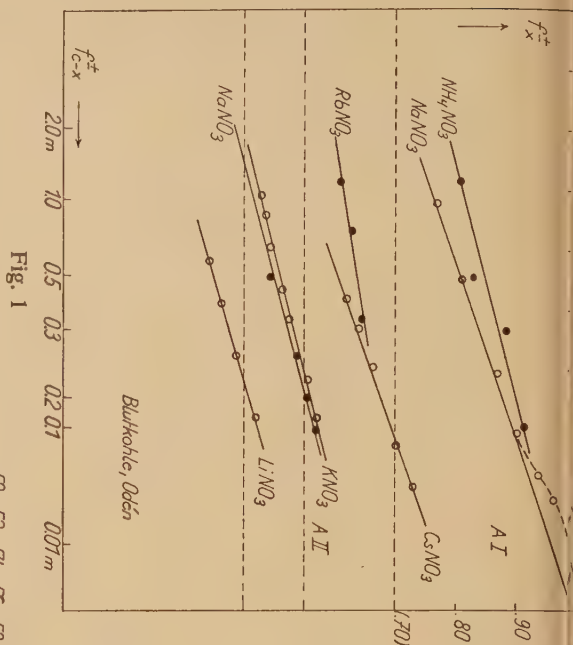


Fig. 1

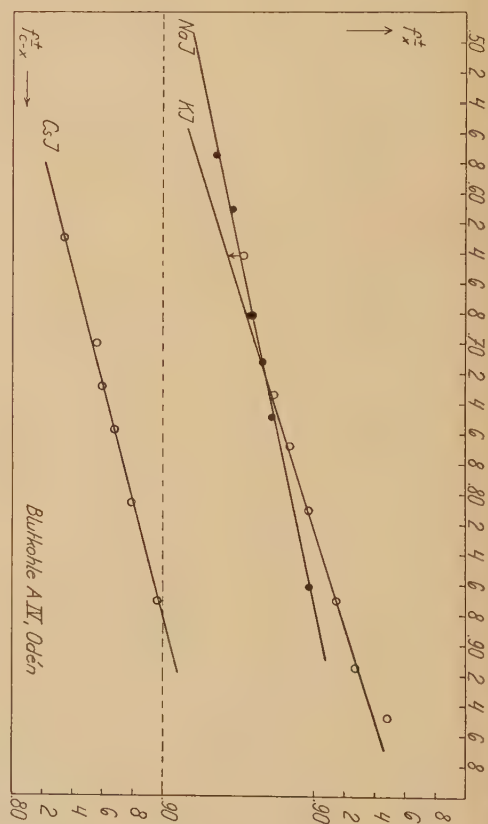


Fig. 2

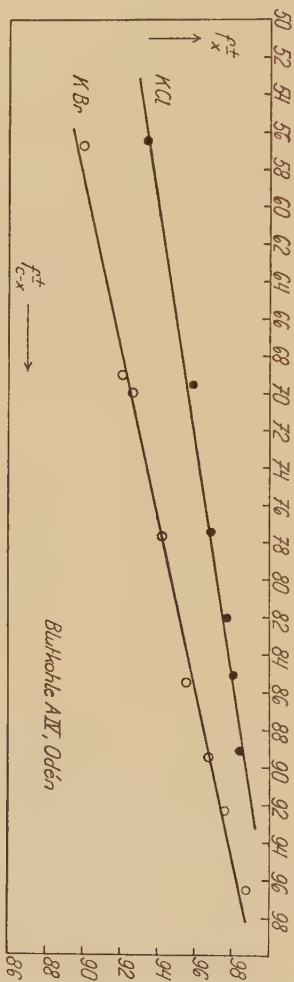


Fig. 3

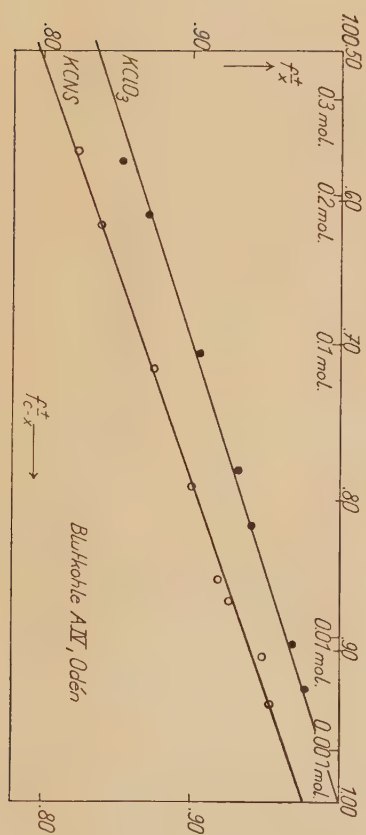


Fig. 4

ergeben. Auch hier besteht natürlich gute Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen und keine systematische Abweichung. Der Konzentrationsbereich, innerhalb derer die Gleichung gilt, beträgt z. B. beim KBr 0,001 bis

Tabelle V. Blutkohle A IV, Odén.

KBr

KCNS

 KClO_3

* zweite Versuchsreihe.

Tabelle VI. Blutkohle Merck, Rona und Michaelis (1919).

NaCl

KCl

KCNS

0,25 m, beim KCNS 0,003 bis 0,22 usw. Der Anschaulichkeit halber sind in Fig. 4 oben die Molaritäten angegeben worden. Der letzte Punkt rechts bei der A.K.-Geraden für KBr in Fig. 3 entspricht einer Molarität von 0,001. In der Zahlenreihe für KCNS sind übrigens zwei Meßreihen zusammengefaßt. Man sieht, daß die Punkte der zweiten Meßreihe sich gut zwischen die der ersten einreihen.

6. Aus historischen Gründen bringt Tabelle VI noch drei Versuche von P. Rona und L. Michaelis über die Adsorption von NaCl, KCl und KCNS an Tierkohle Merck. Obgleich nur drei Konzentrationen untersucht wurden, zeigen die Konstantenwerte sowie die Rückberechnung — diesmal der $f_{\pm}$ -Werte — auch hier Gültigkeit der linearen Beziehung.

7. Über die Adsorption von (1—1)-wertigen Neutralsalzen durch andere Adsorbentien sind u. a. von N. Ishizaka⁶⁾ Messungen mit gewachsener Tonerde publiziert worden. Tabelle VII und Fig. 5 bringen die Prüfung dieses Materials. Sowohl graphisch wie rechnerisch

Tabelle VII. Adsorption von (1—1)-wertigen Neutralsalzen durch gewachsene Tonerde; Ishizaka.

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	k
KCl				
0,00942	0,00914	0,984	0,896	0,421
,0190	,0132	,850	,873	,422
,0670	,0252	,742	,833	,422
				$b = 0,520$
NaCl				
0,00631	0,00562	0,913	0,917	0,479
,0191	,0114	,853	,884	,474
,0479	,0199	,777	,850	,476
				$b = 0,480$
NH₄Cl (und KNO₃)*				
0,00464	0,00438	0,925	0,927	0,570
,00930	,00668	,898	,910	,568
,0185	,0109	,855	,887	,570
,0766**	,0224	,778	,842	,570
				$b = 0,400$
KCNS				
0,00372	0,00457	0,935	0,925	0,428
,00959	,00776	,893	,902	,421
,0196	,0111	,851	,890	,429
,0687	,0224	,740	,842	,429
				$b = 0,525$

*) Die Tabellen für NH₄Cl und KNO₃ sind bis auf die Überschriften bei Ishizaka identisch, so daß hier ein Versehen vorliegt.

**) Im Original steht: 0,0666; die erste 6 ist, wie die graphische Prüfung zeigt, ziemlich sicher ein Druckfehler.

⁶⁾ N. Ishizaka, Z. physik. Chem. 83, 97 (1913).

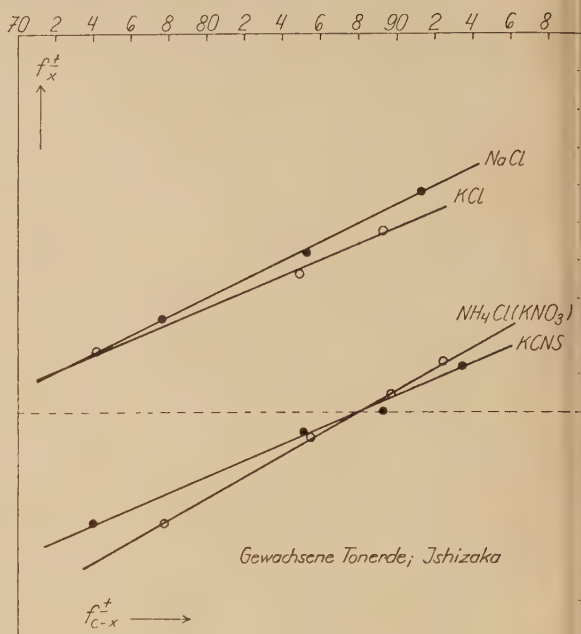


Fig. 5

ergibt sich die Gültigkeit der linearen A.K.-Adsorptionsisotherme auch für dieses Adsorbens.

Es sei aus einer später zu veröffentlichenden Arbeit vorweg genommen, daß keineswegs für alle Fälle von Neutralsalzadsorption durch Oxyde oder Oxyhydrate die lineare Gleichung gilt. Sie gilt nach den bisherigen Rechnungen z. B. nicht, wenn es sich nicht um Xerogele, wie im Falle der gewachsenen Tonerde, sondern um Lyogele handelt, also z. B. um stark wasserhaltiges Fe₂O₃-Hydrogel.

Adsorptionen von (1₂—2)-wertigen Salzen.

8. Unter den Messungen von Odén finden sich nur zwei Reihen über die Adsorption von Salzen von diesem Typus. Die erste Reihe mit K₂CrO₄ gehorcht ausgezeichnet der linearen Gleichung, wie Tabelle VIII mit K-Werten und Rückberechnung von x zeigt. Bemerkenswert ist der große Konzentrationsbereich, in dem die Linearität gilt (0,006 bis 0,24 m), desgleichen die entsprechende Variation des $f_{c-x}^{\pm}$ -Wertes, der von 0,726 bis herunter auf 0,138 fällt. Auffälligerweise ist bei K₂SO₄ im Gegensatz zum Chromat die Adsorption absolut so klein, daß die experimentellen Fehler jede quantitative Prüfung unmöglich machen, wie aus der x -Spalte in Tabelle VIII zu ersehen ist. Es ergibt sich hieraus, daß die Natur des Anions bei diesen Salzen für das Maß der Adsorbierbarkeit an der Odén'schen Kohle verantwortlich ist.

Tabelle VIII. Blutkohle A IV; Odén.

K ₂ CrO ₄						K ₂ SO ₄ ; dasselbe			
c—x	x beob.	x ber.	f _{c-x} ±	f _x ±	k	c—x	x	f _{c-x} ±	f _x ±
0,0063	0,0037	0,0037	0,726	0,783	0,153	0,0098	0,0002	0,671	0,945
,0202	,0048	,0047	,564	,757	,151	,0197	,0003	,568	,933
,0604	,0063	,0061	,372	,726	,145	,0247	,0003	,531	,933
,0932	,0068	,0068	,292	,718	,157	,0296	,0004	,500	,923
,1426	,0074	,0075	,218	,707	,160	0,496	,0004	,407	,923
,2417	,0083	,0083	,138	,693	,152	,0996	,0004	,280	,923
						,2495	,0005	,134	,914

$f_{x\pm} = 0,153 \cdot f_{c-x\pm} + 0,672$

Zwei Meßreihen von Rona und Michaelis über die Adsorption von Na₂SO₄ und K₂SO₄ ergeben stärkere Adsorptionen für die von ihnen verwandte ungereinigte Kohle gleicher Art z. B. 0,003 und 0,0025 m bei vorgelegten Lösungen von 0,1 m, also etwa 10mal mehr als bei Odén. In diesem Falle hat also die Reinigung, wie oft, das Adsorptionsvermögen herabgesetzt. Eine Berechnung dieser Versuche von Rona und Michaelis

ist leider nicht möglich, da nur zwei Konzentrationen gemessen wurden.

9. Einen ausgezeichneten, über ein sehr großes Gebiet gemessenen Fall der Adsorption eines (1₂—2)-wertigen Salzes finden wir in den klassischen Arbeiten von J. M. van Bemmelen⁷⁾. Es handelt sich um die Adsorption von K₂SO₄ an MnO₂-Gel. Fig. 6 bringt zunächst die Adsorptionskurve in der üblichen Darstellung. Sie er-

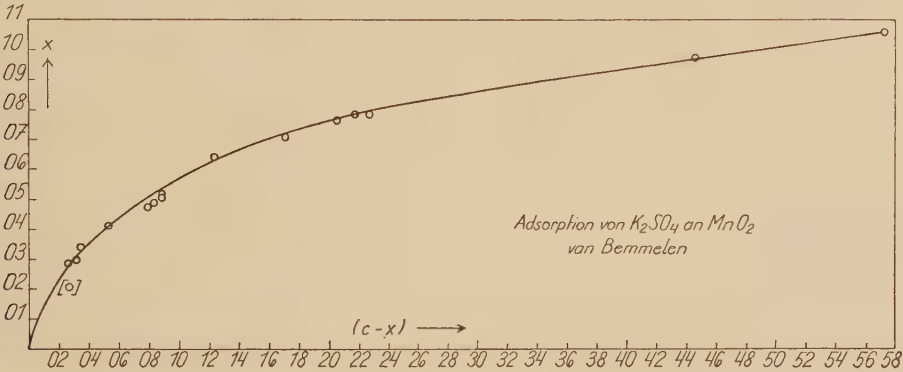


Fig. 6

Tabelle IX. Adsorption von K₂SO₄ an MnO₂-Gel; J. M. van Bemmelen (1888).

c—x		I			II			III			IV	
c—x	x	f _{c-x} ±	f _x ±	k±	f _{c-x}	f _x ±	k±	n _f c-x±	n _f x±	n _k ±	f _{c-x} -	f _x -
0,026 m	0,0290*)	0,522	0,504	0,488	0,723	0,710	0,37	0,865	0,785	0,30	0,273	0,254
,0316	,0302	,489	,497	,508	,699	,705	,38	,781	,781	,33	,239	,247
,0349	,0340	,471	,476	,482	,686	,690	,37	,766	,769	,32	,221	,226
,0526	,0419	,397	,436	,471	,630	,662	,35	,721	,747	,31	,158	,192
,0796	,0474	,321	,416	,521	,567	,645	,36	,668	,733	,31	,103	,173
,0844	,0481	,311	,413	,528	,557	,643	,36	,661	,732	,31	,0995	,171
,0887	,0513	,301	,402	,508	,549	,634	,35	,654	,724	,30	,091	,161
,0883	,0515	,301	,404	,513	,550	,633	,35	,655	,724	,30	,091	,161
,1244	,0640	,242	,360	,460	,491	,601	,33	,605	,697	,29	,058	,130
,1715	,0707	,189	,343	,498	,434	,585	,33	,555	,685	,29	,036	,117
,2060	,0766	,161	,328	,492	,401	,573	,33	,524	,674	,28	,026	,108
,2183	,0780	,152	,324	,492	,390	,570	,33	,514	,672	,29	,023	,105
,2276	,0781	,146	,324	,501	,383	,570	,34	,507	,672	,29	,021	,105
,4455	,0965	,068	,282	,486	,261	,535	,36	,387	,646	,31	,005	,078
,5790	,1047	,047	,272	,493	,216	,521	,38	,338	,631	,31	,001	,077

$f_{x\pm} = 0,5 \cdot f_{c-x\pm} + 0,249$ $f_{x+} = 0,36 \cdot f_{c-x+} + 0,44$ $n_{f_{x+}} = 0,3 \cdot n_{f_{c-x+}} + 0,525$

*) Im Original steht: 0,0209, was ein Druckfehler ist, wie die graphische Prüfung zeigt.

⁷⁾ J. M. van Bemmelen, J. prakt. Chem. 23, 333 (1881). Die hier benutzte neu berechnete Meßreihe findet sich in van Bemmelen's gesammelten Abhandlungen: Die Absorption (Dresden 1910), 108.

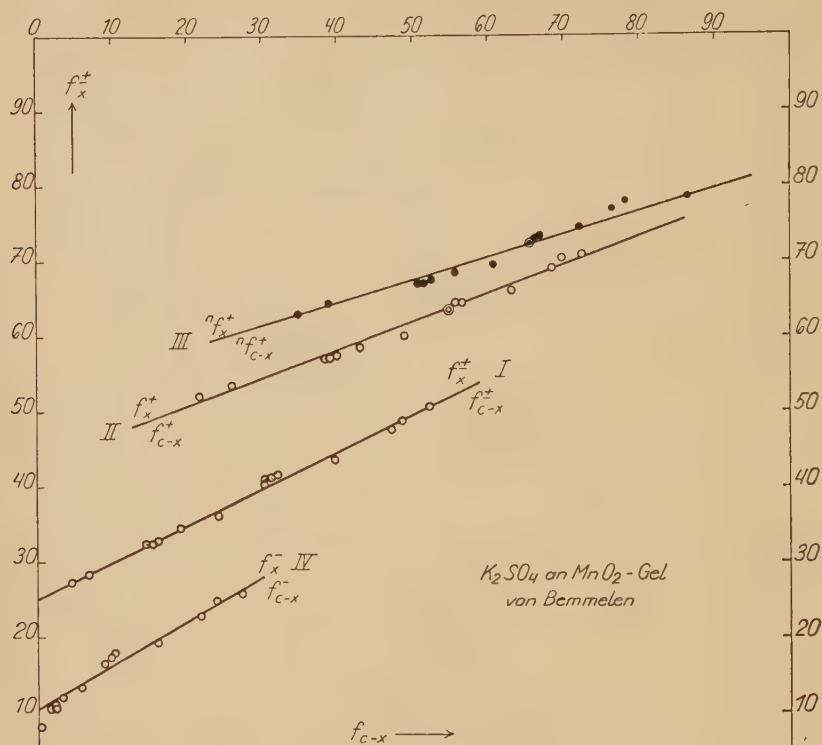


Fig. 7

streckt sich über ein Konzentrationsgebiet von 0,026 bis 0,58 m. Man erkennt aus dieser Figur, daß diese Messungen nicht ganz einfach sind, entsprechend der Streuung der Punkte trotz der bekannten exemplarischen Genauigkeit dieses Forschers. Tabelle IX und Fig. 7 bringen nun die Prüfung der linearen A.K.-Isotherme an dieser schönen Meßreihe.

Wir betrachten zunächst Fig. 7. Hier sehen wir vier A.K.-Kennlinien. Das schöne Zahlenmaterial wurde benutzt, um an einem konkreten Beispiel die oben (Abschn. 3) besprochenen vier verschiedenen möglichen Berechnungsweisen des A.K. im Falle eines Salzes mit verschiedenartigen Ionen im Molekül vorzuführen. Kurve I bringt die nächstliegende Funktion: $f_{c-x}^{\pm}$, $f_x^{\pm}$. Kurve II zeigt die Funktion: f_{c-x}^+ , f_x^+ ; Kurve III die Funktion: $n f_{c-x}^+$, $n f_x^+$ und Kurve IV schließlich die Funktion: f_{c-x}^- , f_x^- . In Tabelle IX finden wir die entsprechenden Berechnungen.

Wir sehen, wie in der Reihenfolge I, II, III das zu prüfende Gebiet immer mehr nach rechts, also zu den größeren Werten des A.K. verschoben wird. Umgekehrt drängt sich bei Kurve IV das Gebiet ganz in die Ecke der kleinsten A.K.-Werte zusammen. Wir sehen ferner, daß die drei erst-

genannten Funktionen durch Gerade dargestellt werden können, während die letzte, theoretisch ganz gleich berechnigte Funktion, eine Kurve mit deutlicher Krümmung nach unten ergibt. Würden wir nur die Funktion IV prüfen, so könnten wir nicht von einer Gültigkeit der linearen A.K.-Isotherme im vorliegenden Falle reden. Aber auch die drei anderen Kurven zeigen eine verschieden große Annäherung an die Linearität. Dies zeigt am besten die Prüfung der Konstantenwerte in Tabelle IX.

Die Funktion I ergibt eine ungewöhnlich gute Konstanz über das ganze erhebliche Konzentrationsgebiet von 0,026 bis 0,579 m. Die Schwankungen von k

sind gering und prachtvoll unregelmäßig. Es ist dies einer der besten Fälle für die Gültigkeit der linearen Gleichung, die der Verfasser bisher angetroffen hat. Bemerkenswert ist ferner, daß hier die Gültigkeit der linearen Beziehung soweit in das Gebiet der kleinen Werte des A.K. hineinreicht, in der Tat bis zu einem $f_{c-x}^{\pm}$ -Wert von 0,047, ebenfalls bisher eine Seltenheit. Dagegen sieht man deutlich, wie in den anderen beiden Fällen, besonders bei Funktion II, ein deutliches Minimum der k -Werte auftritt, das immerhin ca. 10 Proz. vom Mittelwert entfernt ist. Eine Berechnung der Konstantenwerte für die Funktion IV ist schließlich sinnlos, wie schon ein Blick auf Kurve IV in Fig. 7 lehrt.

Das ausführlich durchgerechnete Zahlenmaterial von Bemmelen's zeigt entsprechend den Ausführungen von Abschn. 3, daß man in Zweifelsfällen nicht nur die gewöhnliche Funktion des Gesamt-A.K., sondern auch die anderen gleichberechtigten A.K.-Funktionen untersuchen sollte, um die Prüfung auf Bestehen einer linearen A.K.-Beziehung vollständig durchzuführen. Wir werden in den folgenden Abschnitten Fälle finden, bei denen diese Regel von noch größerer Bedeutung ist als gerade im vorliegenden Falle.

Adsorption von (1₄—4)-wertigem Salz.

10. Die Adsorption von $K_4Fe(CN)_6$ ist von S. Odén für Blutkohle, von N. Ishizaka für gewachsene Tonerde untersucht worden. Leider ist die Messungsreihe von Odén durch irgendeinen systematischen Fehler entstellt, so daß sie in zwei Teile zerfällt, bei denen vermutlich zwei verschiedene Mengen Kohle zur Verwendung kamen⁸⁾. Die Berechnung ergibt demgemäß ebenfalls zwei Kennlinien (Fig. 8), die, jede für sich, ausgezeichnet linear sind. Tabelle X enthält die Zahlen. Zu beachten sind in der Tabelle die entsprechend dem vierwertigen Anion sehr niedrigen A.K.-Werte bei höheren Molaritäten, desgleichen ihr außerordentlich steiler Abfall mit steigender Molarität.

Tabelle X. Adsorption von $K_4Fe(CN)_6$ durch Blutkohle; Odén.

c	c-x	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$
0,0010	0,0008	0,0002	0,658	0,811
,0050	,0041	,0009	,390	,650
,0100	,0085	,0015	,258	,566
,0333	,0315	,0018	,0725	,536
,0500	,0480	,0020	,0398	,518
,1000	,0975	,0025	,0102	,479
,2500	,2474	,0026	,0007	,472

Adsorption von $K_4Fe(CN)_6$ durch gewachsene Tonerde, Ishizaka.

—	0,00273	0,0180	0,684	0,377
—	,00833	,0312	,515	,276
—	,01670	,0418	,390	,226

— $\log f^{\pm} = 0,505 \times 4 \times 1/\sqrt{10} m$

Adsorption von (2—1₂)-wertigen Salzen.

11. Bei der Adsorption von Salzen mit zweiwertigem Kation an Kohle tritt der Vorteil der Möglichkeit, verschiedene gleichwertige A.K.-Funktionen bei der Prüfung der Linearitätsbeziehungen zu wählen, besonders klar zutage. Zunächst ist die Mehrzahl der hierher gehörigen Versuche in Unkenntnis der Beziehungen zwischen Molarität und Wert des A.K. bei viel zu hohen Konzentrationen angestellt worden. Das bedeutet eine allgemeine Verschiebung des Meßgebietes in den Bereich der kleinen A.K.-Werte hinein, in dem die Theorie an und für sich unzureichend wird. In diesem Gebiete kleiner A.K.-Werte beobachten wir aber auch hier ähnlich wie im Falle der Säuren mehrfach eine Krümmung, so daß die lineare Beziehung hier anscheinend versagt. Tabelle XI und Fig. 9 veranschaulichen dies im

⁸⁾ Dies zeigt auch die übliche Darstellung der experimentellen Adsorptionsisotherme, die in zwei zusammenhanglose Stücke zerfällt.

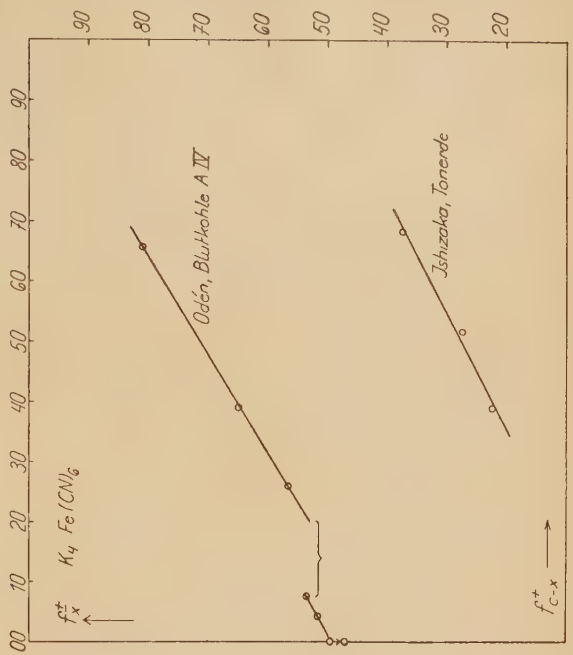


Fig. 8

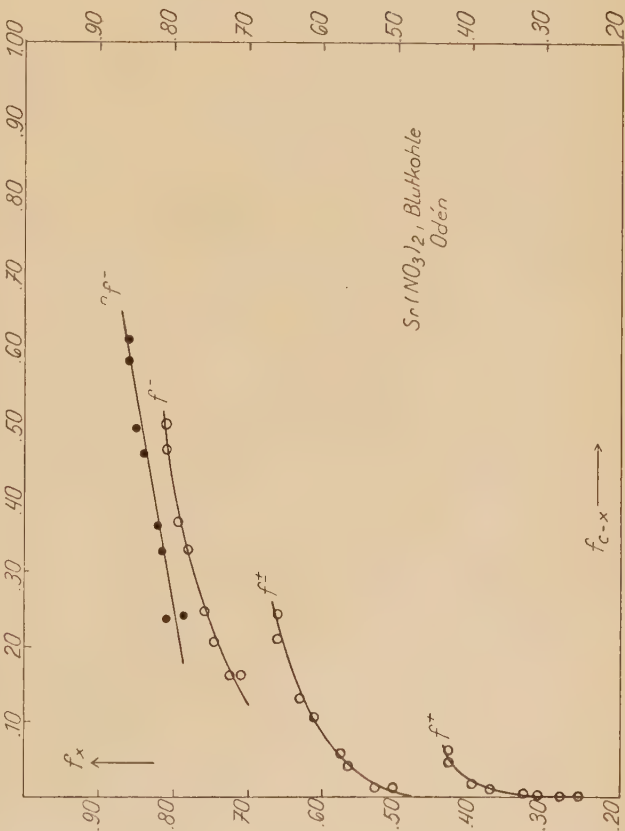


Fig. 9

Tabelle XI. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; Blutkohle A II; Odén.

c	$c-x$	x	$f_{c-x^\pm}$	$f_{x^\pm}$	f_{c-x^+}	f_{x^+}	f_{c-x^-}	f_{x^-}	nf_{c-x^-}	nf_{x^-}	k
0,133	0,122	0,011	0,245	0,655	0,0600	0,430	0,495	0,810	0,608	0,861	0,17
,160	,149	,011	,211	,655	,0446	,430	,460	,810	,577	,861	,18
,266	,253	,013	,132	,632	,0174	,399	,363	,795	,488	,850	,20
,322	,307	,015	,107	,611	,0110	,373	,328	,781	,454	,840	,19
,532	,513	,019	,060	,574	,0034	,329	,244	,758	,360	,822	,19
,639	,618	,021	,042	,564	,0017	,311	,205	,747	,326	,814	,18
1,064	1,035	,029	,017	,504	,0003	,254	,162	,710	,239	,785	,13
1,066	1,041	,025	,017	,529	,0002	,280	,161	,727	,234	,811	,24

$$nf_{x^-} = 0,185 \cdot nf_{c-x^-} + 0,755$$

Falle des $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Man sieht, wie bei der Berechnung gemäß der Funktion $f_{c-x^\pm}$, $f_{x^\pm}$ keineswegs eine Gerade entsteht, noch weniger für den Fall, daß wir die f^+ -Werte zur Berechnung wählen. Die Krümmung flacht sich ab, wenn wir die f^- -Werte nehmen. Eine bei aller experimentellen Streuung vorzügliche Gerade erhalten wir aber bei der Wahl der nf^- -Funktion, die also gegeben wird durch

$$-\log nf = 0,505 \cdot 1 \cdot \sqrt{3m/2}.$$

Tabelle XII. Erdalkali-Nitrate; Blutkohle A II; Odén.

c	$c-x$	x	nf_{c-x^-}	nf_{x^-}	k
Mg(NO₃)₂					
0,138	0,131	0,007	0,597	0,845	0,276
,275	,264	,011	,481	,810	,270
,412	,399	,013	,407	,795	,283
,549	,534	,015	,353	,782	,289
1,098	1,076	,022	,228	,742	,272

$$nf_{x^-} = 0,278 \cdot nf_{c-x^-} + 0,680$$

Ca(NO₃)₂					
0,005	0,004	0,001	0,914	0,956	0,2145
,050	,046	,004	,737	,914	,204
,100	,094	,006	,646	,896	,210
,250	,240	,010	,489	,867	,215

$$nf_{x^-} = 0,121 \cdot nf_{c-x^-} + 0,760$$

Sr(NO₃)₂ siehe Tabelle

$$nf_{x^-} = 0,185 \cdot nf_{c-x^-} + 0,755$$

Ba(NO₃)₂					
0,023	0,019	0,004	0,822	0,914	0,270
,025	,021	,004	,814	,914	,273
,050	,042	,008	,747	,881	,253
,113	,103	,010	,633	,867	,276
,153	,140	,013	,587	,850	,269
,193	,177	,016	,549	,835	,260
,225	,209	,016	,522	,835	,274
,286	,267	,019	,479	,822	,271

$$nf_{x^-} = 0,268 \cdot nf_{c-x^-} + 0,692$$

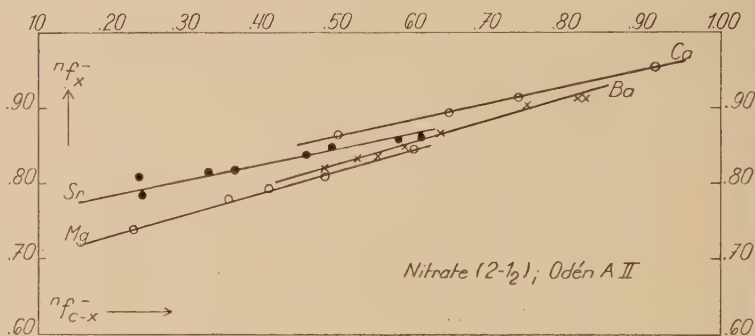


Fig. 10

Aus dem reichen Versuchsmaterial von Odén bringt Tabelle XII und Fig. 10 eine Reihe von Erdalkalinitraten, deren Adsorption allgemein der linearen Beziehung gehorcht. Tabelle XIII und Fig. 11 zeigen die Adsorptionsisothermen einer Anzahl von Bariumsalzen, die ebenfalls ausnahmslos linear sind. Zur Veranschaulichung der Rolle der richtigen Auswahl der A.K.-Funktion ist in Fig. 11 die $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Kurve zweimal eingezeichnet worden. Die untere Kurve entspricht der $f^\pm$ -Funktion, und man sieht die systematische Abweichung von der Linearität bei den höheren Molaritäten bzw. niedrigen A.K.-Werten. Die obere Kurve stellt die nf^- -Funktion dar. Sie ergibt eine gute Gerade. Ein besonders schönes Beispiel ist auch das $\text{Ba}(\text{CNS})_2$, dessen Isotherme sich über den großen Konzentrationsbereich von 0,0066 bis; mindestens 0,1500 als ausgezeichnet linear erweist; man beachte die Konstantenwerte in Tabelle XIII.

Adsorption von Schwermetallsalzen.

12. Die Adsorption von Schwermetallsalzen wird bekanntlich häufig verwickelt durch chemische Begleitvorgänge, wie z. B. Reduktion des Metalles. Immerhin ergibt sich bei einigen ausgedehnten Versuchsreihen von N. Schilow und L. Lepin (loc. cit.), daß AgNO_3 und CuCl_2 ebenfalls entsprechend der linearen A.K.-Isotherme

Tabelle XIII. Ba-Salze; Blutkohle A V; Odén.

c	$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	f_{c-x}^{-}	f_x^{-}	nf_{c-x}^{-}	nf_x^{-}	k
BaCl₂									
0,0078	0,0048	0,0030	0,757	0,804	0,870	0,896	0,906	0,925	0,096
,1560	,0121	,0035	,644	,791	,800	,888	,855	,919	,095
,03125	,0272	,00405	,518	,775	,717	,880	,791	,913	,095
,0625	,0577	,0048	,385	,759	,617	,871	,711	,906	,095
,1250	,1190	,0060	,253	,735	,499	,856	,612	,896	,095
,2500	,2416	,0084	,141	,693	,372	,831	,414	,878	,097

$$nf_x^{-} = 0,095 \cdot nf_{c-x}^{-} + 0,838$$

c	$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	nf_{c-x}^{-}	nf_x^{-}	k
Ba(NO₃)₂							
0,0073	0,00325	0,00405	0,796	0,776	0,922	0,913	0,247
,0146	,00925	,00545	,681	,746	,872	,911	,259
,03125	,02400	,00725	,540	,711	,802	,886	,251
,0625	,05165	,01085	,405	,659	,723	,863	,246
,1250	,1093	,01570	,269	,607	,625	,837	,243
,2500	,2280	,0220	,159	,553	,507	,810	,247

$$nf_x^{-} = 0,249 \cdot nf_{c-x}^{-} + 0,685$$

c	$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	nf_{c-x}^{-}	nf_x^{-}	k
Ba(CNS)₂							
0,00655	0,00176	0,00479	0,845	0,759	0,942	0,906	0,298
,00935	,00405	,00530	,776	,748	,913	,901	,302
,01875	,01095	,00780	,659	,703	,862	,882	,298
,02835	,01775	,01160	,578	,664	,827	,858	,286
,03750	,02570	,01180	,527	,649	,796	,857	,292
,07500	,05675	,01825	,387	,589	,712	,825	,281
,1000	,0788	,02120	,327	,560	,671	,813	,280
,1500	,1260	,02400	,243	,540	,603	,802	,294
,3000	,2687	,03130	,132	,494	,478	,777	(,318)

$$nf_x^{-} = 0,29 \cdot nf_{c-x}^{-} + 0,625$$

von aktivierter Holzkohle adsorbiert werden. Fig. 12 und Tabelle XIV geben hierfür die Belege. Die Versuche sind nicht sehr genau, erstrecken sich aber über sehr große Konzentrationsgebiete. Im Falle des AgNO₃ gilt die lineare A.K.-Isotherme zwischen 0,0026 und 1,87 m (in der Gleichgewichtslösung). Das ist eins der größten Konzentrationsgebiete, in dem bisher die Gültigkeit der linearen Gleichung nachgewiesen wurde.

Beim CuCl₂ zeigt sich wieder, daß durch passende Wahl der A.K.-Definition das Meßgebiet aus dem Bereiche der allzu kleinen A.K.-Werte in das Gebiet der höheren verschoben werden kann. Der gekrümmte linke Ast verschwindet, und es ergibt sich trotz ziemlich starker Streuung aus offenkundig experimentellen Gründen eine Gerade, die nunmehr für das ganze untersuchte Konzentrationsgebiet gilt.

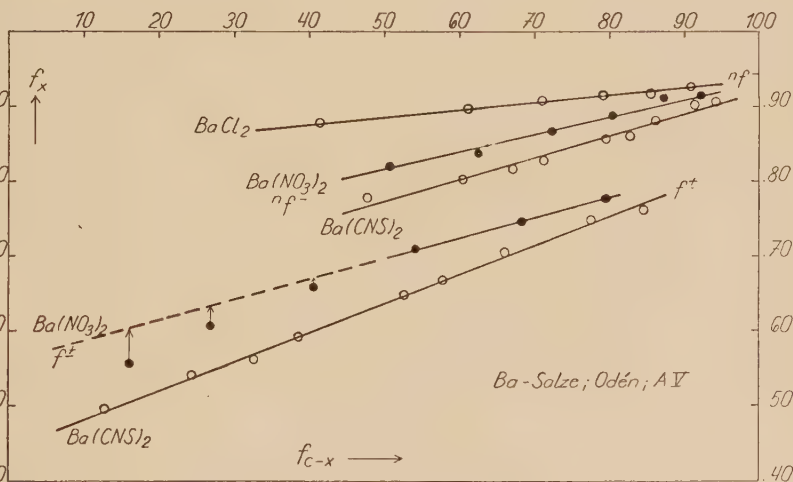


Fig. 11

Vielleicht ist es zweckmäßig, an diesem Beispiel hervorzuheben, daß die Adsorptionen der zwei Metallsalze ausgedrückt durch die linearen A.K.-Isothermen in jeder Beziehung miteinander verglichen werden können, auch wenn man im Falle des CuCl₂ die nf -Funktion heranzieht. Denn beim (1—1)-wertigen Salz ist ja $f^{\pm} = f^{+} = f^{-} = nf$, so daß z. B. die Konstanten der beiden Gleichungen ohne weiteres nebeneinander gesetzt werden

Tabelle XIV. Adsorption von Schwermetallsalzen an Holzkohle; Schilow-Lepin.

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	k
AgNO₃				
0,0026	0,0228	0,942	0,839	0,31
,0807	,0460	,721	,782	,33
,179	,0675	,614	,741	,32
,399	,1030	,483	,690	,30
,840	,1495	,348	,640	,28
1,871	,1790	,207	,614	,33
$f_x^{\pm} = 0,33 f_{c-x}^{\pm} + 0,545$				
CuCl₂				
0,0153	0,00975	0,610	0,675	$n f_{c-x}^-$ 0,838 $n f_x^-$ 0,869 k 0,27
,0473	,0163	,419	,601	,733 ,834 ,26
,103	,0214	,279	,557	,633 ,812 ,27
,223	,0269	,153	,520	,510 ,792 ,29
,474	,0318	,065	,495	,375 ,776 (,36)
,936	,0537	,021	,398	,252 ,719 ,31
1,926	,0740	,006	,338	,139 ,679 ,27
$n f_x^- = 0,28 \cdot n f_{c-x}^- + 0,642$				

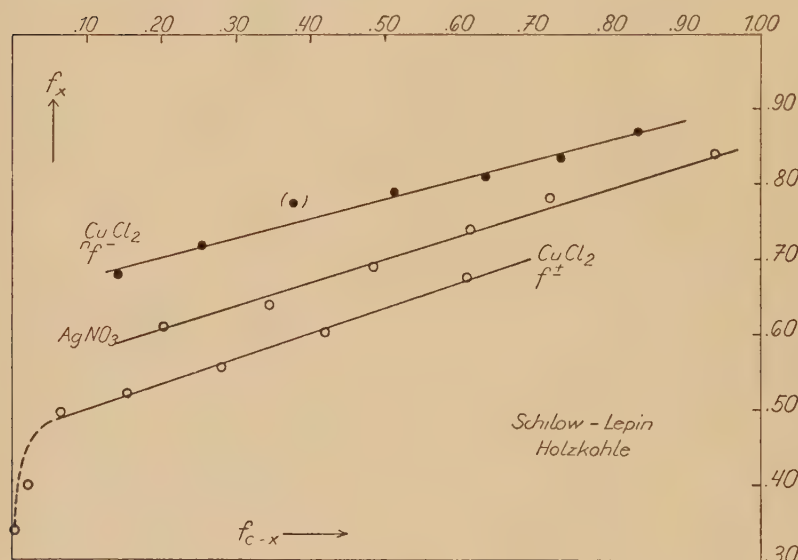


Fig. 12

können, falls man etwa die Adsorbierbarkeit verschiedener Metallsalze nebeneinander zahlenmäßig vergleichen will.

Adsorption von (3—1₃)-wertigen Salzen.

13. Auch die Adsorption dieses Salzes ist wegen der hydrolytischen Spaltung allein schon der Lösungen kein einfacher Vorgang. Natürlich kann bei vorzugsweiser Adsorption eines der hydrolytischen Spaltprodukte diese Komplikation noch verstärkt werden. Wohl schon aus diesem Grunde hat der Verfasser nur zwei kleine Meß-

reihen an Aluminiumsalzen gefunden, die in Tabelle XV und Fig. 13 wiedergegeben werden. Bemerkenswert ist dabei die starke Adsorption des Rhodanides gegenüber dem Chlorid. Rechnerisch erkennt man dies an dem Werte der b -Konstanten. Je kleiner diese Konstante ist, um so größer ist ceteris paribus die Adsorbierbarkeit des betreffenden Salzes (s. w. u.). Im Falle des $\text{Al}(\text{CNS})_3$ ist auch die experimentelle Genauigkeit größer, wie aus den k -Werten hervorgeht.

Auch in diesem Falle sind zur Veranschaulichung mehrere f -Definitionen bei der Rechnung verwendet und auch in Fig. 13 abgebildet worden. Man beachte, wie die $f^{\pm}$ -Funktion sich ganz in den linken unteren Winkel des Koordinatensystems zusammendrängt. Eine Anwendung dieser Funktion zur Prüfung der A.K.-Isotherme wäre also sehr unzweckmäßig. Man findet ferner, besonders im Falle des AlCl_3 , daß bei Verwendung der f^- -Funktion die Konstantenwerte weniger streuen als im Falle der Anwendung der $f^{\pm}$ -Funktion und der entsprechenden Zusammendrängung in das Gebiet kleiner A.K.-Werte.

Tabelle XV. Adsorption von Aluminiumsalzen durch Blutkohle; Rona-Michaelis.

c	c-x	x	f _{c-x} [±]	f _x [±]	k [±]	f _{c-x} ⁻	f _x ⁻	k ⁻	n _{f_{c-x}⁻}	n _{f_x⁻}	f _{c-x} ⁺	f _x ⁺
Al(CNS)₃												
0,0520	0,0123	0,0397	0,397	0,182	0,41	0,728	0,567	0,635	0,798	0,670	0,0585	0,0061
,1060	,0360	,0700	,198	,104	,42	,583	,471	,628	,682	,587	,0077	,0011
,2077	,0953	,1124	,0715	,050	,41	,415	,371	,632	,537	,509	,0002	,0001
$f_{x\pm}=0,41 \cdot f_{c-x\pm}+0,021 \quad f_{x-}=0,63 \cdot f_{c-x-}+0,105$												
AlCl₃												
0,0500	0,0250	0,0250	0,259	0,259	0,32	0,637	0,637	0,207				
,1022	,0710	,0312	,103	,221	,45	,468	,605	,214				
,2026	,1634	,0393	,032	,184	,29	,316	,569	,202				
$f_{x\pm}=0,35 \cdot f_{c-x\pm}+0,175 \quad f_{x-}=0,21 \cdot f_{c-x-}+0,505$												

$-\log f_{\pm} = 0,505 \cdot 3 \cdot 1/\sqrt{6} m; \quad -\log f_{-} = 0,505 \cdot 1/\sqrt{6} m; \quad -\log n f_{-} = 0,505 \cdot 1/\sqrt{3} m; \quad -\log f_{+} = 0,505 \cdot 9/\sqrt{6} m$

Adsorption komplexer Salze.

14. Man kann es als eine gute Bestätigung der Berechtigung, die Adsorptionserscheinungen von Elektrolyten vom Standpunkt der A.K.-Theorie zu behandeln, betrachten, daß in der ersten Arbeit dieser Reihe das Versagen der linearen A.K.-Isotherme im Falle schwacher Säuren gezeigt wurde. Die physikalische Elektrolyttheorie gilt — wenigstens in ihrer hier benutzten einfachen Form — nur für starke Elektrolyte. Dasselbe hat sich für die Gültigkeit der linearen A.K.-Gleichung bei der Adsorption der Säuren gezeigt. Es ist also von besonderem Interesse festzustellen, ob auch im Falle schwacher Neutralsalze eine analoge systematische Abweichung vom Verhalten der starken Neutralsalze besteht.

Zur Prüfung dieser Fragen stehen zwei schöne Versuchsreihen über die Adsorption von Cd J₂ an gereinigter Holzkohle in wässriger und in methylalkoholischer Lösung von Schilow und Lepin zur Verfügung. Die erstere Reihe umfaßt ein Konzentrationsgebiet von 0,025 bis 4 m. Tabelle XVI und Fig. 14 geben die Resultate.

Betrachten wir zunächst in Fig. 14 die A.K.-Kennlinie für die Adsorption aus wässriger Lösung, so sehen wir, daß von einer Linearität im vorliegenden Fall nicht gesprochen werden kann. Im Gegenteil: Die Kurve zeigt eine systematische starke Krümmung nach oben, ganz von derselben Art, wie sie die A.K.-Kurve der Essigsäure aufweist; vgl. die erste Arbeit dieser Reihe Fig. 8 und 9, S. 140. Dies ist eine schöne Bestätigung der grundlegenden Annahme, daß die lineare A.K.-Isotherme nur für starke Elektrolyte gilt. Völlig anomal ist auch die weitere Besonderheit, daß die Cd J₂-Kurve bei den kleinen A.K.-Werten (also den großen Konzentrationen) linear zu werden beginnt und dann scharf die Ordinate schneidet. Bei starken Elektrolyten pflegt hier umgekehrt die schon mehrfach disku-

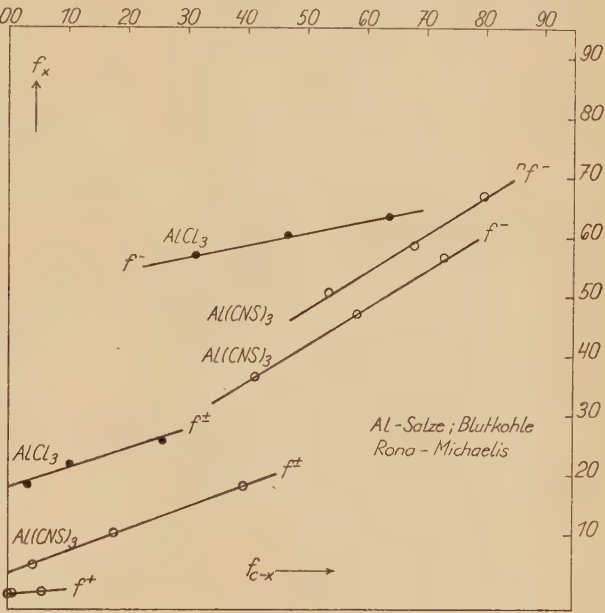


Fig. 13

tierte Krümmung nach unten zu erfolgen. Im übrigen haben wir hier ein Beispiel eines wirklich experimentellen Adsorptionsmaximums, und zwar im engeren Sinne dieses Wortes, im Sinne eines nicht mehr überschrittenen Endwertes. Dies zeigen auch die fett gedruckten Zahlen in Tabelle XVI, Spalte x.

Noch interessanter ist vielleicht die A.K.-Isotherme der Adsorption aus methylalkoholischer Lösung. Das ganze Meßgebiet liegt im Bereich extrem hoher Konzentrationen (im Sinne der A.K.-Theorie), also minimaler A.K.-Werte. Die absteigende Krümmung legt den Gedanken nahe, ob hier nicht vielleicht ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei anderen (2—1₂)-wertigen Salzen, bei denen ja ganz ähnliche Kurven auftraten; vgl.

Tabelle XVI. Adsorption von CdJ_2 aus wässriger und methylalkoholischer Lösung durch gereinigte Holzkohle; Schilow-Lepin.

c	$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$			
aus H_2O							
0,0248 m	0,00300	0,0215	0,803	0,557			
,0500	,00685	,0437	,718	,435			
,0999	,0205	,0805	,565	,322			
,126	,0329	,0940	,485	,294			
,199	,0775	,123	,330	,247			
,250	,117	,132	,255	,234			
,330	,184	,146	,180	,218			
,496	,338	,158	,098	,205			
1,00	,830	,172	,026	,191			
2,01	1,84	,170	,0044	,193			
4,01	3,84	,171	,0004	,192			
aus CH_3OH							
0,0251	0,0122	0,01295	0,186	0,177	$n f_{c-x}^-$	$n f_x^-$	$n k^-$
,1268	,0971	,0298	,0,87	,072	0,552	0,541	0,41
,2475	,2095	,0380	,0,94	,051	,187	,395	,15
,503	,459	,0445	,0,33	,040	,085	,350	,28
,995	,948	,0485	,0,36	,035	,018	,321	,42
					,005	,305	—

$$-\log f^{\pm} = 1,91 \cdot 2 \cdot 1 \sqrt{3} m$$

$$-\log n f^- = 1,91 \cdot 1 \sqrt{1,5} m$$

$$b = 0,317$$

oben Fig. 9. Wenn hier in methylalkoholischer Lösung wirklich eine Annäherung an das Verhalten starker Salze vom gleichen Typus vorliegen sollte, so müßte es auch hier möglich sein, durch Wahl einer anderen f -Definition die Kurve aus dem Winkel des Koordinatennetzes heraus und zur Streckung zu bringen. Es wurde daher auch die in diesem Sinne günstigste $n f$ -Funktion berechnet. Graphisch sieht man das Resultat in der $n f$ -Kurve in Fig. 14.

Man findet in der Tat eine Annäherung an die Geradlinigkeit. Zwar zeigt die Kurve immer noch eine schwach nach unten offene Krümmung, wie am besten die Prüfung der a -Konstante in Tabelle XVI zeigt. Die K -Werte ergeben einen systematischen Gang mit einem ausgesprochenen Minimum. Wennschon man also hier nicht von einer Gültigkeit der linearen A.K.-Isotherme sprechen kann — in keiner von allen hier vorgelegten Tabellen ist ein ähnlicher starker Gang der K -Werte zu finden — so besteht andererseits kein Zweifel darüber, daß CdJ_2 in methylalkoholischer Lösung sich bei der Adsorption ähnlicher einem starken Elektrolyten verhält als in wässriger Lösung.

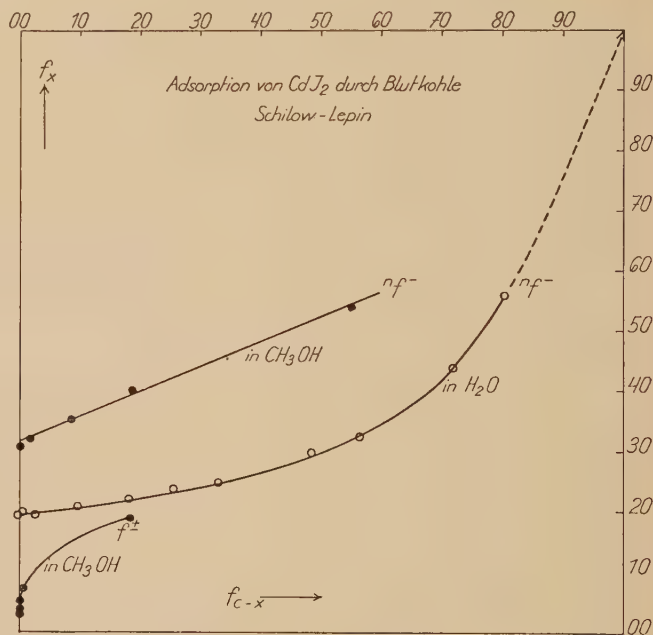


Fig. 14

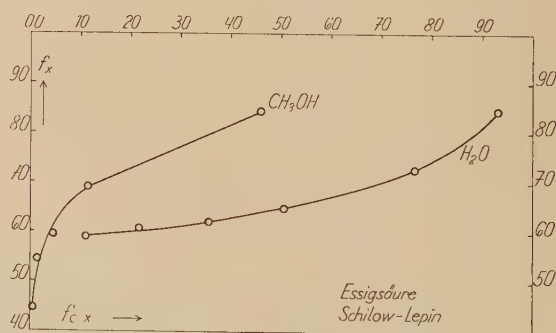


Fig. 15

Es erinnert dies Verhalten wieder an die Adsorption der Essigsäure aus wässriger und methylalkoholischer Lösung, das in der II. Arbeit dieser Reihe beschrieben wurde (loc. cit., S. 295). Die wie die CdJ_2 -Isotherme in wässriger Lösung gekrümmte Kurve der Essigsäure näherte sich zusehends einer Geraden mit steigendem CH_3OH -Gehalt (loc. cit., Fig. 13). In rein methylalkoholischer Lösung zeigte die Essigsäure ebenfalls eine der CdJ_2 -Kurve in CH_3OH analoge Form, wie voranstehende Fig. 15, die der vorangehenden Arbeit entnommen ist, nochmals zeigt. Nur drängte sich bei der Essigsäure das Gebiet nicht so zusammen im Bereiche kleinster A.K.-Werte wie hier beim CdJ_2 . Auch bei der Essigsäure in CH_3OH lief die gekrümmte Kurve rechts aus in ein geradliniges Stück, das allerdings nicht weit genug verfolgt werden konnte.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Analogie bei der Adsorption von CdJ_2 und Essigsäure durch Kohle eine vollständige ist. In beiden Fällen ergibt sich die A.K.-Isotherme in Wasser als eine stetig gekrümmte Kurve; die lineare Beziehung gilt nicht. In beiden Fällen findet man in CH_3OH eine Kurve von entgegengesetzter Krümmung, wie sie dem Verhalten äußerst konzentrierter starker Elektrolyte entspricht, unter Annäherung an die Linearität besonders im Gebiete der kleineren Konzentrationen bzw. größerer A.K.-Werte.

Schlußbemerkungen.

15. Das vorgelegte Material mag genügen, um die Gültigkeit der linearen A.K.-Adsorptionsisotherme auch für die Adsorption starker Neutralsalze besonders durch Kohle nachzuweisen. Natürlich handelt es sich hier immer noch um elektrolythaltige Kohle, trotzdem Odén und Schilow-Lepin ihre Präparate gereinigt hatten. Das sehr abweichende Verhalten von wirklich elektrolytfreier Kohle bei Adsorptionsversuchen mit Neutralsalzen, wie es F. E. Bartell und E. J. Miller⁹⁾, J. M. Kolthoff¹⁰⁾ u. a. untersucht haben, kann vorläufig leider nicht geprüft werden, da der Verfasser in den genannten zahlreichen Arbeiten nicht eine einzige Konzentrationsreihe gefunden hat, die sich zur Berechnung eignet. Die Versuche mit MnO_2 -Gel nach J. M. van Bemmelen und mit gewachsener Tonerde

nach N. Ishizaka zeigen aber, daß auch für andere Adsorbentien als Kohle die lineare A.K.-Gleichung bei der Neutralsalzadsorption auftritt.

16. Die so erwiesene ziemlich weite Anwendbarkeit der linearen A.K.-Gleichung für die Adsorption starker Elektrolyte legt den Gedanken nahe, sie zunächst einmal für die Ordnung der Adsorbierbarkeit verschiedener Elektrolyte zu benutzen. Hierzu bieten sich die zwei Konstanten der Gleichung

$$f_x = a f_{c-x} + b$$

mit besonderem Nachdruck an. Die beiden Konstanten sind offenbar Maßzahlen für zwei verschiedene Kennzeichen der Adsorptionsvorgänge, die beide wichtig sind z. B. auch in experimenteller und praktischer Hinsicht.

Die Konstante a kennzeichnet das Steigungsmaß der A.K.-Geraden. Je größer ihr Wert, je steiler also die Gerade ansteigt, um so stärker variiert die adsorbierte „Menge“ — genauer: Die virtuelle Konzentration der adsorbierten Lösung — mit der Konzentration. Die wohlbekannte Eigentümlichkeit der Konzentrationsfunktion der Adsorption: relativ stärkere Entnahme aus verdünnten Lösungen — wird durch den Wert der a -Konstante gekennzeichnet. Als Beispiel wählen wir die drei Bariumsalze aus Tabelle XIII und Fig. 11, mit den Konstantenwerten für η^- :

BaCl_2	$a = 0,095$	$b = 0,838$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,249	0,685
$\text{Ba}(\text{CNS})_2$	0,290	0,625

Wir sehen, daß der a -Wert für BaCl_2 besonders klein ist gegenüber den a -Werten der anderen beiden Salze. Die A.K.-Gerade verläuft sehr flach. In der Tat variiert in dem untersuchten Konzentrationsgebiet von 0,0078 m bis 0,25 m die adsorbierte „Menge“ x nur zwischen 3 bis 8,4 Millimol. Auf der anderen Seite ist für die Adsorption von $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ der große Wert von $a = 0,290$ kennzeichnend. Die entsprechende A.K.-Gerade hat eine starke Neigung. Dementsprechend variiert x in ungefähr dem gleichen Konzentrationsgebiet auch von 5 bis ca. 30 Millimol. Je größer a , um so ausgesprochener ist also die Konzentrationsabhängigkeit der betreffenden Adsorption.

Auf der anderen Seite ist der Wert der b -Konstanten kennzeichnend für den absoluten Betrag der Adsorption, also für die Größe, für die man sich z. B. in der Praxis der Adsorption besonders interessiert. Je kleiner der Wert von b ist, um so größer ist die absolute Adsorption. Als Beispiel für diese Beziehung wählen wir die Al-Salze aus

⁹⁾ F. E. Bartell und E. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. 44, 1866 (1922); 45, 1107 (1923); 46, 1150 (1924); 47, 1270 (1925); J. phys. Chem. 28, 992 (1924) usw.

¹⁰⁾ J. M. Kolthoff, Rec. trav. Chim. Pays-Bas 46, 549 (1927) usw.

Tabelle XV und Fig. 13, z. B. die a -Werte für $f^{\pm}$. Wir haben

$$\begin{array}{lll} \text{Al(CNS)}_3 & a = 0,41 & b = 0,021 \\ \text{AlCl}_3 & 0,35 & 0,175 \end{array}$$

Während die a -Werte nicht allzu verschieden sind, die A.K.-Geraden also ungefähr die gleiche Neigung haben (siehe Fig. 13, links unten), verhalten sich die b -Werte wie 1:8. Dementsprechend wird aus 0,2 m AlCl_3 nur 0,039 Mol, aus 0,2 m Al(CNS)_3 -Lösung dagegen 0,11 Mol adsorbiert.

In der Kapillaritätslehre haben wir den Begriff der Oberflächenaktivität, gekennzeichnet einerseits durch die Tatsache der merklichen Erniedrigung der Oberflächenspannung schon durch kleine Konzentrationen des gelösten Stoffes und andererseits durch die Steilheit der Konzentrationsfunktion der Oberflächenspannung. Wir können analog von einer Adsorptionsaktivität sprechen mit den gleichartigen Konzentrationsfunktionen. Ein adsorptionsaktiver Elektrolyt wäre also ein solcher, der schon in sehr kleinen angebotenen Konzentrationen reichlich adsorbiert wird und dessen Aufnahme gleichzeitig schnell mit der angebotenen Konzentration steigt. Seine lineare A.K.-Gleichung wird dadurch gekennzeichnet, daß a möglichst groß und b möglichst klein ist. Al(CNS)_3 ist z. B. ein derartig adsorptionsaktiver Elektrolyt gegenüber Kohle.

17. Es ist mehrfach, z. B. von Odén, Koltzoff u. a., der Versuch gemacht worden, die Adsorbierbarkeiten verschiedener Elektrolyte zu ordnen zu Ionenreihen. Im allgemeinen haben sich hier ähnliche Funktionen ergeben wie bei den Hofmeister'schen Reihen, also Funktionen des Ionenradius, der Hydratationswärme usw. Wie auch in anderen ähnlichen Fällen sind auch hier häufig Unregelmäßigkeiten aufgetreten. Auch eine Ordnung des nunmehr neu berechneten Materials entsprechend den Konstantenwerten ergibt zahlreiche solche Unregelmäßigkeiten, so daß auf die Wiedergabe dieser Zusammenstellungen hier verzichtet sei. Der Grund für diesen Mißerfolg liegt nun nicht etwa an der neuen Gleichung, sondern zweifellos an den experimentellen Schwierigkeiten, genau untereinander vergleichbare Adsorptionsversuche mit Elektrolyten anzustellen. Bei der Mehrzahl der vorliegenden Versuche ist z. B. keineswegs auf p_{H} -Konstanz der Ausgangslösungen geachtet worden. Aber auch bei Konstanthaltung dieses Faktors ist zu berücksichtigen, daß die einzelnen Neutralsalze z. B. bei der Adsorption an aschefreier Zuckerkohle nach Bartell und Miller ganz verschiedene OH-Mengen in Freiheit setzen, ohne daß eine Gesetzmäßigkeit z. B. zwischen dem Wertigkeitstypus

des Salzes und dem Betrag dieser OH-Abgabe bisher festgestellt werden konnte. Schon das Schneiden mancher Adsorptionsisothermen — und auch der A.K.-Geraden — in der gewöhnlichen Darstellung innerhalb von Salzen des gleichen Typus erscheint verdächtig und ist vermutlich schon auf solche sekundäre Effekte zurückzuführen. Man sollte innerhalb einer Wertigkeitsklasse nur Büschel von Geraden, die strahlenförmig angeordnet sind, oder aber gleichsinnig geordnete Scharen von A.K.-Geraden erwarten. Präzisionsmessungen dieser Art erscheinen im Hinblick auf die neuen Möglichkeiten der quantitativen Prüfung, welche die Anwendung der A.K.-Theorie auf die Adsorptionserscheinungen starker Elektrolyte ermöglicht, nicht nur nötig, sondern auch lohnend.

In den folgenden Mitteilungen soll u. a. die naheliegende Frage behandelt werden, ob auch bei der Neutralsalzadsorption die A.K.-Theorie wie im Falle der Säureadsorption die Möglichkeit gibt, die Kennlinien von Salzen verschiedener Wertigkeit durch passende Wahl der f -Funktionen zur Deckung zu bringen und somit die Adsorption z. B. von Salzen mit ein- und zweiwertigen Ionen durch eine einzige Gleichung zu erfassen.

Zusammenfassung.

1. Es wird an Hand der experimentellen Daten von Odén, Anderson, Langelius, Rona, Michaelis, van Bemmelen, Ishizaka, Schilow und Lepin über Adsorption von Neutralsalzen an Kohle verschiedener Art und Elektrolytgehalt, an MnO_2 -Gel und an gewachsener Tonerde geprüft, ob die für die Adsorption starker Säuren an Kohle gefundene lineare Beziehung

$$f_x = a f_{c-x} = b,$$

auch hier gilt. f_x ist der Aktivitätskoeffizient der virtuellen Konzentration der adsorbierten Lösung, f_{c-x} der A.K. der Gleichgewichtslösung, und a und b sind zwei Zahlenkonstanten.

2. Es wird meist ausgezeichnete Gültigkeit der linearen Beziehung gefunden, und zwar bei Salzen vom Typus $(1-1)$, (1_2-2) , (1_4-4) , $(2-1_2)$, $(3-1_3)$ und bei allen drei genannten Adsorbentien.

3. Im Falle von Salzen mit mehrwertigen Ionen im Molekül sind die vorliegenden Versuche oft bei Konzentrationen angestellt worden, die viel zu hoch im Sinne der physikalischen Aktivitätstheorie sind. Die Prüfung obiger Gleichung erweist sich dann bei Verwendung des Gesamt-A.K. $f^{\pm}$ als unmöglich oder ergibt (wegen der

Soeben erschien:

HOCHFREQUENZ- KERAMIK

von

DR. ERNST ALBERS-SCHÖNBERG
BERLIN

Unter Mitwirkung von

Obering. H. HANDREK / Dipl.-Ing. W. SOYCK

Dr.-Ing. A. UNGEWISS

XI, 171 Seiten. Mit 97 Abbildungen

Preis RM 11.—, in Leinen gebunden RM 12.—

*(Industrielle Keramik. Herausgegeben von Prof. Dr. Walter Steger-Berlin.
Band 2)*

Dieses Werk gibt einen instruktiven Einblick in die Herstellung und Verwendung keramischer Isolierstoffe in der Hochfrequenztechnik.

Es werden die Werkstoffe unter Berücksichtigung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften behandelt, die Verfahren zur Aufbereitung der Masse, das Formen, Trocknen, Brennen und Schleifen besprochen, die Verbindungsverfahren keramischer Hochfrequenz-Isolierstoffe mit Metall und Glas einer Betrachtung unterzogen, die Verwertbarkeit der Isolierstoffe gezeigt u. a. m. Ein besonderer Abschnitt ist den Hochfrequenzkondensatoren gewidmet.

Dem Buch, das auf den neuesten Erkenntnissen in Wissenschaft und Technik fußt, kommt eine große Bedeutung für Praxis und Forschung zu.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Aus dem Inhalt (Hauptkapitel)

Erster Teil: Rohstoffgrundlage und chemischer Aufbau

Von Dr. Ernst Albers-Schönberg

- I. Physikalische Vorbemerkung**
- II. Historischer Rückblick**
A. Steatite - B. Kondensatorbaustoffe - C. Werkstoffe kleiner Wärmedehnung - D. Feiporöse Werkstoffe
- III. Übersichtstafeln keramischer Isolierstoffe**
- IV. Beschreibung der Werkstoffe**
A. Steatite - B. Werkstoffe der Rutilgruppe (Kondensatorbaustoffe) - C. Werkstoffe kleiner Wärmedehnung - D. Feinporöse Werkstoffe - Schrifttum

Zweiter Teil: Die Fertigungsverfahren d. Hochfrequenzkeramik

Von Dr.-Ing. A. Ungewiß

- I. Allgemeine feinkeramische Verfahren**
A. Die Aufbereitung der Masse - B. Die Eigenschaft der Plastizität - C. Die Formgebung - D. Das Trocknen und Brennen der Formlinge - E. Das Glasieren - F. Die Bearbeitung nach dem Brande - G. Richtlinien für die Gestaltung der Isolierkörper - H. Toleranzen für keramische Fertigung
- II. Zusätzliche Verfahren für besondere Formungsaufgaben**
A. Fertigung verwickelter Handmuster und Modellteile durch Bearbeitung im verglühten Zustand und Zusammenglasieren gebrannter Teile - B. Herstellung von Modellteilen aus Hilfswerkstoffen - Schrifttum

Dritter Teil: Verbindungsverfahren keramischer Hochfrequenz-Isolierstoffe mit Metall und mit Glas

Von Obering. H. Handrek

- I. Grundsätzliche Anforderungen an die Eigenschaften der Verbindungsstoffe**
- II. Keramik-Metallverbindungen für mechanische Zwecke**
- III. Keramik-Metallverbindungen für mechanische u. elektrische Zwecke**
A. Eingebrennte Metallbeläge - B. Andere Metallisierungsverfahren
- IV. Hochvakuumdichte Verschmelzungen**
A. Keramik-Glasverschmelzungen - B. Vakuumdichte Stromeinführungen in keramische Gefäße - C. Keramik-Metallverschmelzungen - D. Anwendungen in der Hochfrequenz- und Vakuumtechnik - Schrifttum

Vierter Teil: Die physikalischen Eigenschaften der keramischen Hochfrequenz-Isolierstoffe

Von Dipl.-Ing. W. Soyek

- I. Vorbemerkung**
A. Allgemeine Stellung der keramischen Stoffe - B. Die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften

II. Stoffliche Raumerfüllung

A. Dichtigkeitsgrad - B. Wasseraufnahme und Fuchsinprobe

III. Mechanische Eigenschaften

A. Statische Festigkeit - B. Spannungs-Dehnungs-Schaubild - C. Schwingungsfestigkeit

IV. Thermische Eigenschaften

A. Wärmebeständigkeit - B. Wärmedehnung und Temperaturwechselbeständigkeit

V. Elektrische Eigenschaften

A. Verschiebungsfeld und Strömungsfeld - B. Die elektrischen Eigenschaften der keramischen Isolierstoffe - Schrifttum

**Fünfter Teil: Die Verwendung der keramischen Isolierstoffe
in der Hochfrequenztechnik**

Von Dipl.-Ing. W. Soyek

I. Der Verlustfaktor in der Hochfrequenztechnik

A. Arbeitsweise der Schwingungskreise und Bandbreite - B. Resonanzwiderstand und Verstärkung - C. Schaltungen der Praxis - D. Schwingungskreise für Kurzwellen - E. Wirkung verlustbehafteter Isolation - F. Leitungen

II. Keramische Teile in Empfängern

A. Aufbau der Empfänger - B. Spulenhaltungen - C. Kondensatorenhaltungen - D. Grundplatten, Leisten u. a. - E. Temperaturgang von Schwingkreisgliedern und Schwingungskreisen

III. Keramische Teile in Sendern

A. Aufbau der Sender - B. Spulen und Kondensatorhaltungen - C. Antennenisolation

IV. Keramische Teile im Leitungsbau

Schrifttum

Sechster Teil: Keramische Hochfrequenzkondensatoren

Von Obering. H. Handrek

I. Allgemeiner Aufbau der Kondensatoren

A. Keramische Werkstoffe als Dielektriken - B. Metallbeläge - C. Stromzuführungen - D. Formgebung

II. Physikalische Eigenschaften

A. Zeitliche Änderung und Temperaturnachwirkung - B. Kapazität und Verlustfaktor - C. Frequenz- und Temperaturunabhängigkeit; Zeitkonstante - D. Feuchtigkeitsabhängigkeit - E. Spannungsabhängigkeit und Durchschlagfestigkeit

III. Ausführungsformen und Anwendungsgebiete der Hochfrequenzkondensatoren

A. Kleinkondensatoren (Rundfunkausführung) - B. Kondensatoren für mittlere Hochfrequenzspannungen und Hochfrequenzleistungen - C. Kondensatoren für hohe Hochfrequenzspannungen und Hochfrequenzleistungen

IV. Ausblick

Schrifttum - Tabellenanhang - Namenverzeichnis - Sachverzeichnis

Weitere Bände der Sammlung „Industrielle Keramik“ befinden sich
in Vorbereitung

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

ROHSTOFFBETRIEBE DER KERAMISCHEN INDUSTRIE

Von Dr.-Ing. **ALFRED LAUBENHEIMER**

Stellvertretender Direktor des Deutschen Forschungsinstitutes für Steine und Erden Köthen/Anh.

X, 145 Seiten, 56 Abb. (1934). Preis RM. 10.50, geb. RM. 11.50

(Industrielle Keramik, Band 1)

INHALT: I. Die rechtliche Sicherstellung der Lagerstätte - II. Das Schürfen - III. Die Untersuchung der Bauwürdigkeit einer Lagerstätte - IV. Das Entwerfen des Bergbaubetriebes - V. Das Aufschließen einer Lagerstätte und ihre Vorrichtung zum Abbau - VI. Die Abbauverfahren - VII. Die Gewinnungsarbeiten und -geräte - VIII. Förderung und Fördermittel - IX. Wasserhaltung - X. Aufbereitung von keramischen Rohstoffen - XI. Betriebskontrolle - **Sachregister.**

Als erste Monographie einer Sammlung von Einzeldarstellungen über die industrielle Keramik bringt das vorliegende Büchlein eine ausgezeichnete Übersicht der Rohstoffbetriebe. Der Standpunkt der Darstellung ist im wesentlichen der praktisch-bergwirtschaftliche, so wird sehr eingehend die Erschließung und Verwertung nutzbarer Rohstoff-Lagerstätten geschildert. Dem Referenten ist keine ähnliche, so vorzügliche klare und vollständige Behandlung dieses wichtigen Gebietes der praktischen Keramik bekannt. Das Buch füllt in dieser Beziehung jedenfalls eine erhebliche Lücke unserer bisherigen keramischen Literatur sehr befriedigend aus. . . . Das Buch entspricht in jeder Beziehung dem Wunsche nach einer gründlichen Behandlung der keramischen Technologie; es wird daher alle Beachtung im keramischen Betriebe verdienen. **Zeitschrift für physikalische Chemie.**

KERAMIK

Von Dipl.-Ing. **ERNST P. BAUER**

Chemiker der Chem.-techn. Versuchsanstalt bei der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin

XII, 143 Seiten, mit 31 Abb. (1923). RM. 3.60, geb. RM. 4.70

(Technische Fortschrittsberichte, Band 1)

INHALT: A. Allgemeine Keramik: I. Tone und Kaoline - II. Physikalisches, chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten der Rohmaterialien allein und in Mischung miteinander und mit anderen Materialien - III. Untersuchungsmethoden. - B. Spezielle Keramik: I. Massen - II. Glasuren. - C. Fabrikation: I. Aufbereitung - a) Entwässerung - b) Zerkleinerung - II. Formgebung - III. Trocknen - IV. Brennen - a) Öfen - b) Hilfsöfen. - D. Die keramische Literatur. (Neuaufgabe in Vorbereitung).

An einer solchen Zusammenstellung hat es seit langer Zeit gefehlt und sie ist um so mehr zu begrüßen, als es in der bis in die neueste Zeit hinein vielfach noch vorwiegend erfahrungsmäßig arbeitenden Keramik nunmehr auch dem Praktiker ermöglicht wird, sich darüber zu unterrichten, wie die ihm vertrauten Vorgänge der Fabrikation wissenschaftlich aufgeklärt und zerlegt werden, ein Vorteil, der es ihm ermöglicht, seine Beobachtungen zu verschärfen, neue Kombinationen aufzustellen und dadurch Anregungen für neue Arbeiten zu geben. Die Einteilung des Stoffes ist klar und übersichtlich. **Tonindustrie-Zeitung.**

KERAMISCHE MATERIALKUNDE

Beschreibung der Masse-, Glasur- und Brennmaterialien sowie der Farbstoffe

Handbuch für den Praktiker und Hilfsbuch für den Schul- und Selbstunterricht

Von Prof. **G. JAKÓ**

Leiter der keram. Werkstätte an der Staatl. Kunstgewerbeschule in Reval

Durchgesehen und mit einem Originalbeitrag über:

Die Technik vernünftiger Kalkulation keramischer Mineralien

Von **R. JÄGER**, Lauf i. B.

VIII, 153 Seiten. (1928). RM. 6.75, geb. RM. 8.—

INHALT: I. Die in der Keramik vorkommenden chemischen Stoffe - I. Verbindungen, die mit saurem Charakter zur Wirkung kommen - II. Verbindungen, die mit basischem Charakter zur Wirkung kommen - A. Solche ohne färbende Eigenschaft - B. Solche mit färbender Eigenschaft - II. Keramische Rohmaterialien - III. Brennmaterialien. - Anhang. Über die Technik der vernünftigen Kalkulation keramischer Mineralien von R. Jäger, Lauf.

Der in der Praxis stehende Keramiker sollte dieses Buch nicht entbehren. Die Güte des fertigen Fabrikats hängt hauptsächlich von der richtigen Auswahl und dem richtigen Mischungsverhältnis des verwendeten Rohstoffes ab; deshalb ist dieses Buch für die Auswahl und Beurteilung der Rohmaterialien von großem Nutzen. Wir finden Tabellen über Schmelzpunkte und spezifische Gewichte, Berechnung von Farbkörpern und Glasursätzen vor, sowie eine Liste über alle für die keramische Industrie in Frage kommenden Materialien. **Südd. Tonindustrie.**

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

KOLLOIDCHEMIE IN DER KERAMIK

Von Dr.-Ing. **HANS KOHL**, Berlin-Charlottenburg

V, 52 Seiten, mit 20 Abbildungen. (1931). Preis RM. 4.—

(Sonderausgabe aus: *R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl.*)

INHALT: A. Allgemeine Keramik. 1. Rohstoffe — 2. Einteilung der Tonwaren — 3. Die Aufbereitung der keramischen Massen und ihre Prüfung — 4. Die Formgebung — 5. Das Trocknen — 6. Das Brennen — 7. Glasuren — 8. Farben — B. Spezielle Keramik. 1. Ziegel- und Baukeramiken — 2. Feuerfeste Erzeugnisse — 3. Töpfererzeugnisse — 4. Steingut — 5. Steinzeug — 6. Porzellan.

Aus enger Verbindung zwischen Technik und Wissenschaft hervorgegangen, gibt das Buch eine wertvolle Zusammenfassung dessen, was die Kolloidchemie für die Keramik sowohl bezüglich der Erklärung bekannter Vorgänge als auch in bezug auf neue Möglichkeiten in der Entwicklung der keramischen Industrie geleistet hat. In diesem Sinne wird das Buch zur Vertiefung des Verständnisses und als Quelle neuer Anregungen ein zuverlässiger Ratgeber sein.

Tonindustrie-Ztg.

WÄRMEWIRTSCHAFT IN DER KERAMISCHEN INDUSTRIE

Von Dr. **WALTER STEGER**

Professor für Keramik an der Technischen Hochschule Berlin

X, 147 Seiten, mit 48 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1927).

Preis RM. 7.20, geb. RM. 8.50

(*Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen, Band 5*)

INHALT: A. Wirkung des Trocknens und Brennens auf keramische Erzeugnisse — B. Das Trocknen in der Keramik — C. Das Brennen in der Keramik — D. Meßgeräte zur Überwachung des Trocken- und Brennbetriebes — E. Organisation der Wärmeüberwachung — F. Beispiele von Wärmebilanzen. Anhaltsszahlen für den Wärmebedarf zum Brennen von keramischen Erzeugnissen — Anhang: Zahlentafeln für den praktischen Gebrauch — Literatur — Autorenregister — Sachregister.

Die Schrift ist eine hervorragende Bereicherung der keramischen Literatur und verdient weitest Verbreitung in der keramischen Industrie, wo sie nur Gutes stiften kann, indem sie anregt und hilft, die brenntechnischen Prozesse in bezug auf Wirtschaftlichkeit zu untersuchen und entsprechend zu leiten.

Sprechsaal.

Der Verfasser gibt in dem Buch eine genaue Übersicht über alle Vorgänge im Brande und beim Trocknen, so daß der in der Praxis stehende Keramiker die Möglichkeit hat, seinen Brand bewußt nach den Forderungen seiner Masse einzurichten. Auch dem Studierenden kann das Buch bestens empfohlen werden.

Keramos.

WÄRMEWIRTSCHAFT IN DER ZEMENTINDUSTRIE

Von Dr.-Ing. **HANS BUSSMEYER**, Dessau

X, 81 Seiten, mit 31 Abb. und 34 Tab. (1931). Preis RM. 6.—, geb. RM. 7.20

(*Wärmelehre und Wärmewirtschaft, Band 10*)

Der Verlag konnte nicht leicht einen geeigneteren Mitarbeiter für das Thema „Wärmewirtschaft in der Zementindustrie“ finden als den auf diesem Gebiete sehr erfahrenen Verfasser. Die Bearbeitung war um so schwieriger, als sowohl die Maschinenfabriken als auch die Zementwerke in der Herausgabe von Versuchsergebnissen große Zurückhaltung üben. . . . Das Buch erfüllt nicht nur seinen Zweck, einen Überblick über die Wärmewirtschaft in der Zementindustrie zu geben, sondern es erleichtert dem in wärmetheoretischen Berechnungen weniger Geübten auch die selbständige Weiterarbeit. Es wird daher allen Kreisen in der Zementtechnik willkommen sein.

Keramische Rundschau und Kunst-Keramik.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

ZEMENT

Von Dipl.-Ing. **F. WECKE**, Oppeln

VIII, 95 Seiten, mit 55 Abbildungen. (1930)

Preis RM. 4.30, gebunden RM. 5.40

(*Technische Fortschrittsberichte, Band 25*)

INHALT: I. Der Begriff „Zement“ — II. Der Portlandzement — III. Hüttenzemente — IV. Spezialzemente — V. Tonerdezemente — Statistisches und Wirtschaftliches — Patentregister, Autoren- und Sachregister.

Der wohlbekannte Zementfachmann gibt in diesem Buche eine Übersicht der Entwicklung der Zemente und der Zementindustrie in den letzten drei Dezennien in einer meisterhaft klaren, bestimmten und kurzen Form. **Zeitschrift für Physikalische Chemie.**

Will man sich in kurzer prägnanter Weise über Zemente unterrichten, so erfüllt das vorliegende Werk diese Aufgabe in vollendeter Weise. Es enthält alles Wissenswerte über den Portlandzement, seine Rohstoffe, Aufbereitung und Prüfung. Berücksichtigung finden auch die hochwertigen Zemente, Spezialzemente und Hüttenzemente. **Zement.**

Der Inhalt deckt sich in allem mit dem neuesten Stande der Zementtechnik und Zementchemie. Die reiche Literaturangabe macht das Buch zu einem Nachschlagewerk für die jüngsten Fortschritte auf dem Gebiete des Zementes. — Es stellt eine wertvolle Gabe dar, nicht nur für den, der sich erstmalig über Zement unterrichten will, sondern vor allem auch für den Praktiker, der sein Wissen ohne großes Zeitopfer mit den neuesten Fortschritten der Technik und Wissenschaft bereichern will. **Die Bautechnik.**

GLAS

Seine Herstellung und Verwendung

Von Dr. **F. H. ZSCHÄCKE**, Berlin

Mit einem Begleitwort von Dr. F. Eckert, Berlin

XVI, 208 Seiten, mit 23 Abbildungen. (1930). Preis RM. 10.80, geb. RM. 12.—

(*Technische Fortschrittsberichte, Band 24*)

INHALT: I. Die Glasrohstoffe und die Methoden zu ihrer Untersuchung — II. Das Aufbereiten und Mischen der Rohstoffe — III. Das Schmelzen des Glases — IV. Das Glas im Verarbeitungszustande — V. Das Kühlen des Glases — VI. Die Wärmeeigenschaften des Glases — VII. Elastische Eigenschaften — VIII. Die optischen Eigenschaften der Gläser — IX. Die elektrischen Eigenschaften des Glases — X. Das Verhalten des Glases gegen Gase und Flüssigkeiten — XI. Die chemische Analyse des Glases — XII. Zusammensetzung und Eigenschaften der technischen Gläser — XIII. Die Bearbeitung des fertigen Glaskörpers — XIV. Glasfehler — XV. Kristallisation und Konstitution der Silikate — XVI. Die Konstitution des Glases — XVII. Maschinen zur Verarbeitung des Glases — XVIII. Die in der Glasindustrie verwendeten Öfen und die feuerfesten Materialien — Zusammenfassende Literatur — Autoren- und Sachregister.

Der Verfasser hat es verstanden, in gedrängtester Form ein übersichtliches Bild von der Forschungsarbeit auf allen Gebieten der Glaserzeugung und -veredlung zu geben und die wesentlichen Fortschritte hervorzuheben, die sich auch auf die maschinelle Bearbeitung des Glases erstrecken. — Der Verfasser hat sich eine große Aufgabe gestellt, er hat sie glänzend gelöst und damit der Glasindustrie einen großen Dienst erwiesen; sein Buch ist für jeden, der im Glasgebiet forschend tätig ist oder sich über dessen Fortschritte unterrichten will, unentbehrlich, und das sichert ihm weiteste Verbreitung. **Sprechsal.**

DER MAGNESIT und seine Verarbeitung

Von Dipl.-Ing. **R. BANCO**, Essen (Ruhr)

Mit einer Einführung von Dr. Karl A. Goslich, Berlin

VIII, 64 Seiten, mit 26 Abbildungen. (1932). RM. 5.—, geb. RM. 5.80

(*Technische Fortschrittsberichte, Band 28*)

INHALT (Hauptkapitel): Einleitung. 1. Rohmagnesit — 2. Der kaustisch gebrannte Magnesit — 3. Der Sintermagnesit — 4. Formsteine aus Magnesit — 5. Die Mikrostruktur der Magnesitsteine — Literaturverzeichnis — Sachregister.

Das Buch ist die erste zusammenfassende Darstellung dieses wichtigen feuerfesten Baustoffes, seiner Herstellung und seiner Verarbeitung im deutschen Schrifttum. Gestützt auf eigene praktische Erfahrung hat der Verfasser ein sehr nützliches Buch geschaffen, in dem alles Wichtige zur Darstellung gebracht ist, ohne mit nebensächlichen Fragen Zeit zu verlieren. Damit füllt das Buch wirklich einmal eine Lücke im Schrifttum aus und hält sich trotz des geringen Inhalts in einer Preislage, die allen Interessenten die Anschaffung ermöglicht; es wird vielen willkommen sein. **Tonindustrie-Zeitung.**

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

DER LÖSS UND SEINE GEOTECHNISCHEN EIGENSCHAFTEN

Geologie und Verbreitung, Erdstoffphysik, Erdbaumechanik und Geotechnik der Löße und Lößlehme, Schluffe, Silte und anderer Stauberden, Aschen und Staube. — Für Bauingenieure und Ingenieurgeologen, sowie Architekten, Bergingenieure, Bodenkundler, Geologen und Geographen.

Von Dr.-Ing. Alfred Scheidig, Regierungsbaumeister

Wissenschaftl. Assistent am Erdbaulaboratorium der Sächsischen Bergakademie Freiberg

Mit einer Einführung von Professor Dr.-Ing. F. Kögler

Vorstand des Erdbaulaboratoriums der Sächs. Bergakademie Freiberg

XII, 233 Seiten, mit 192 Abb. u. 6 Tab. (1934). RM. 18.—, geb. RM. 20.—

Der Verfasser des obigen Buches hat an vielen Stellen Europas Lößvorkommen eingehend studiert, die Ergebnisse seiner Untersuchungen systematisch geordnet und in die überraschend reiche Lößliteratur (das Buch enthält 530 Schrifttumshinweise) mit bewunderungswürdigem Fleiß und seltener Gründlichkeit eingereiht. Auf diese Weise ist ein Werk entstanden, das den Löß in (I) geologisch-geographischer, (II) chemisch-physikalischer und (III) bautechnischer Hinsicht in einer für den Bauingenieur und Ingenieurgeologen gleich geeigneten Weise mustergültig behandelt.

Jeder Bauingenieur, der Scheidigs Buch, dem Prof. Dr.-Ing. F. Kögler ein treffendes Geleitwort mit auf den Weg gegeben hat, aufmerksam liest, wird von den zahlreichen, darin enthaltenen Winken mit Vorteil Gebrauch machen, sobald der Löß in irgendeiner Form in seinem Arbeitsgebiet auftaucht.

Der Bauingenieur.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MINERALOGIE UND PETROLOGIE

Die Fortschritte in den letzten zehn Jahren

Von Prof. Dr. Wilhelm Eitel

Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung Berlin-Dahlem

VIII, 174 Seiten, mit 53 Abb. (1926). Preis RM. 7.20, geb. RM. 8.40

(„Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 13“)

Ein berufener Vertreter des behandelten Wissensgebietes, hat es der Verfasser verstanden, aus der umfangreichen Literatur der letzten zehn Jahre das Wichtige auszuwählen, in dem vorliegenden Bericht in mustergültiger Weise und in gedrängter Form darzustellen und kritisch zu beleuchten. Das Buch entspricht zweifellos einem Bedürfnis. Es ist unentbehrlich für die vielen, denen es nicht möglich ist, die einschlägige inländische, geschweige denn die hier stark vertretene ausländische Literatur durch Kenntnisnahme der Originalarbeiten zu verfolgen. Und sein Erscheinen ist warm zu begrüßen von jedem, der sich mit einschlägigen Arbeiten befaßt und der hier reiche Belehrung, aber auch Anregung für eigene Forschungen findet. Gute Abbildungen und genaue Literaturangaben begleiten den Text. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich.

Zeitschrift für Elektrochemie.

HANDBUCH DER MINERALCHEMIE

Unter Mitwirkung von mehr als 60 Fachgelehrten des In- und Auslandes

Herausgegeben von C. Doelter u. H. Leitmeyer

Vier Bände, mit zahlreichen Abbildungen und Kurven

Band I: Allgemeine Einleitung — Kohlenstoff — Karbonate — Silikate I. XIV, 1008 S., mit 125 Abb. Preis RM. 50.—, geb. RM. 54.—

Band II, 1. Teil: Silikate. XVI, 848 S., mit 37 Abb. u. 3 Tafeln. Preis RM. 42.—, geb. RM. 46.—

Band II, 2. Teil: Silikate dreiwertiger Metalle. XIV, 1144 S., mit 18 Abb. und 1 Tafel. Preis RM. 50.40, geb. RM. 54.—

Band II, 3. Teil: Silikate dreiwert. Metalle. XII, 472 S., mit 6 Abb. Preis RM. 21.60, geb. RM. 25.20

Band III, 1. Teil: Die Elemente und Verbindungen von: Ti, Zr, Sn, Th, Nb, Ta, N, P, As, Sb, Bi, V und H. XXII, 965 S., mit 17 Abb. Preis RM. 45.—, geb. RM. 48.60

Band III, 2. Teil: Enthält Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Ra B, Al, Ga, In, Tl. Metalle der seltenen Erden, Fe, Mn, Co, Ni und Platinmetalle. XVI, 1244 S., mit 140 Abb. und zahlreichen Tabellen. Preis RM. 54.—, geb. RM. 58.50

Band IV, 1. Teil: Schwefelverbindungen. XX, 1003 S., mit 71 Abb. Preis RM. 49.60, geb. RM. 52.20

Band IV, 2. Teil: Sulfate, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Haloidsalze und Salzlagerstätten. XX, 1494 S., mit 218 Abb. Preis RM. 72.—, in Halbleder geb. RM. 79.20

Band IV, 3. Teil (Schlußband): Haloidsalze, Fluoride, Edelgase, organische Verbindungen (Kohlen, Asphalt, Erdöl), Nachträge, Generalregister. XXII, 1174 S., mit 109 Abb. Preis RM. 57.60, geb. RM. 61.20

Preis des Gesamtwerkes RM 468.—. — Jeder Band ist einzeln käuflich.

... Nicht nur der Mineraloge oder Geologe vom Fach, nicht nur der Chemiker oder Berg- und Hüttenmann werden in diesem Handbuch, in dem 90 Spezialfachleute auf insgesamt fast 10 000 Seiten ihr Wissen niedergelegt haben, den größten Nutzen ziehen, sondern alle, die an der Verwertung der Erdschätze direkt oder indirekt mitarbeiten, werden in dem Werke Auskunft, Förderung und Anregung finden. Möge das Werk zum Nutzen der Wissenschaft und Technik weiteste Verbreitung finden.

Tonindustrie-Zeitung.

... Klarheit des Stils, erschöpfende Behandlung der einzelnen Abschnitte, Sachlichkeit und Gründlichkeit, Eigenschaften, an die immer wieder zu erinnern durchaus gerechtfertigt ist. Sprechsaal.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

KOLLOIDCHEMISCHE TECHNOLOGIE

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie u. Technik unter Mitarbeit von über 30 Fachgenossen herausgegeben von Dr. Dr. R. E. Liesegang
2., vollständig umgearbeitete Auflage. VIII, 1085 S., mit 376 Abb., 2 Tafeln u. zahlr. Tab. (1932).
Preis RM. 68.—, in Halbleder geb. RM. 72.—

INHALT: (Hauptkapitel): Einleitung. — Die Herstellung kolloider Lösungen anorgan. Stoffe. — Absorptions-(Entfärbungs-)Mittel (mit Ausnahme der Aktivkohle). — Aktive Kohle. — Putzmittel. — Seifen. — Schmiermittel. — Textilindustrie. — Kunstseide. — Papier. — Holzimprägnierung. — Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe. — Tinten. — Leim und Gelatine. — Klebstoffe und Kitten. — Gerberei. — Plastizität und Plastizierung. — Plastische Massen. — Kautschuk. — Elektrotechnische Isolierstoffe. — Asphalt und Teere. — Keramik. — Portlandzement. — Gips. — Wasser und Abwasser. — Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie. — Elektroosmose. — Molkereiprodukte. — Lipide. — Zuckerindustrie. — Mehl u. Brot. — Bierbrauerei. — Pflanzenschutz. — Düngemittel. — Metallurgie. — Flotation. — Photographie. — Schlußwort. — Register.

... Nicht nur der Chemiker, sondern auch der Techniker der verschiedensten Berufszweige, der chemischen Großindustrie usw. wird hier nicht nur Belehrendes, sondern Praktisches für seinen Beruf in reichem Maße finden ...
Allgem. österr. Chemiker- und Techniker-Zeitung.

... Das vorliegende Werk darf als grundlegend für die kolloidchemische Betrachtungsweise der chemisch-technischen Industrie bezeichnet werden und verdient daher größte Beachtung, um so mehr als die Darstellung überaus klar und verständlich ist.
Sprechsaal.

... und ist wohl das beste grundlegende Werk, das in lehrreicher und anregender Weise die Anwendungen der Kolloidchemie auf technische Probleme vermittelt.
Zement.

ELASTIZITÄT, PLASTIZITÄT UND STRUKTUR DER MATERIE

Von Dr. R. Houwink
Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Kapitel über „Die Plastizität der Kristalle“ von Dr. W. G. Burgers
Naturkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

und einem Geleitwort von Präsident Dr.-Ing., Dr.-Ing. e. h. E. Seidl
Präsident des Staatl. Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem

XVI, 367 S., mit 230 Abb. RM. 33.—, in Leinen geb. RM. 35.—

Der besondere Wert des Buches liegt in der umfassenden Zusammenstellung der Literatur auf dem genannten Gebiet und ihrer kritischen Bearbeitung. ... Hier wird eine weite und fühlbare Lücke ausgefüllt. ... die Gedanken Houwinks werden allen Chemikern, Physikern und Technologen, die auf diesem Gebiet tätig sind und an die sich der Verf. besonders wendet, eine Fülle von Anregungen übermitteln.
Angewandte Chemie.

DIFFUSION UND CHEMISCHE REAKTION IN FESTEN STOFFEN

Von Dr. Wilhelm Jöst

Professor an der Technischen Hochschule Hannover

VIII, 231 Seiten, mit 60 Abb. (1937). Preis RM. 20.—, geb. RM. 21.—

(Die chemische Reaktion, Band 2)

Dem Leser, der den Dingen ferner steht, kann die Monographie zur Information über ein in lebendiger Entwicklung befindliches Forschungsgebiet wärmstens empfohlen werden. Wer aber selbst auf dem Gebiet der Reaktionen fester Stoffe forschend tätig ist, wird ihr eine Fülle von Anregungen verdanken.
Zeitschrift für physikalische Chemie.

ABFALLSTOFFE

der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung

Von Emil J. Fischer, Technischer Chemiker, Berlin

X, 156 S., mit 40 Abb. (1936). RM. 9.—, geb. RM. 10.—

(Technische Fortschrittsberichte, Band 36)

INHALT (Hauptkapitel): A. Allgemeines. — B. Spezieller Teil: I. Abfallstoffe aus der anorganisch-chemischen Großindustrie. — II. Abfallstoffe der Silikatindustrie. — III. Abfälle aus der Eisenhüttenindustrie. — IV. Abfälle aus der Metallhüttenindustrie (ausschließlich der Gewinnung der Edelmetalle und seltenen Metalle). — Anhang. — Literaturverzeichnis. — Patentnummernverzeichnis. — Namenregister. — Sachregister.

Bei Durchsicht der Schrift staunt man über die Menge der Abfallstoffe, die es gibt und von denen viele als wertlos weggeworfen werden; die heutige wirtschaftliche Lage gebietet aber, ihrer Verwertung erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Das Buch verdient daher allgemeine Beachtung.
Sprechsaal.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

KOLLOIDCHEMISCHE TECHNOLOGIE

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie u. Technik unter Mitarbeit von über 30 Fachgenossen herausgegeben von Dr. Dr. R. E. Liesegang
2., vollständig umgearbeitete Auflage. VIII, 1085 S., mit 376 Abb., 2 Tafeln u. zahlr. Tab. (1932).
Preis RM. 68.—, in Halbleder geb. RM. 72.—

INHALT: (Hauptkapitel): Einleitung. — Die Herstellung kolloider Lösungen anorgan. Stoffe. — Absorptions-(Entfärbungs-)Mittel (mit Ausnahme der Aktivkohle). — Aktive Kohle. — Putzmittel. — Seifen. — Schmiermittel. — Textilindustrie. — Kunstseide. — Papier. — Holzimprägnierung. — Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe. — Tinten. — Leim und Gelatine. — Klebstoffe und Kitten. — Gerberei. — Plastizität und Plastifizierung. — Plastische Massen. — Kautschuk. — Elektrotechnische Isolierstoffe. — Asphalt und Teere. — Keramik. — Portlandzement. — Gips. — Glas. — Wasser und Abwasser. — Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie. — Elektroosmose. — Molkereiprodukte. — Lipide. — Zuckerindustrie. — Mehl u. Brot. — Bierbrauerei. — Pflanzenschutz. — Düngemittel. — Metallurgie. — Flotation. — Photographie. — Schlußwort. — Register.

... Nicht nur der Chemiker, sondern auch der Techniker der verschiedensten Berufszweige, der chemischen Großindustrie usw. wird hier nicht nur Belehrendes, sondern Praktisches für seinen Beruf in reichem Maße finden ...
Allgem. österr. Chemiker- und Techniker-Zeitung.

... Das vorliegende Werk darf als grundlegend für die kolloidchemische Betrachtungsweise der chemisch-technischen Industrie bezeichnet werden und verdient daher größte Beachtung, um so mehr als die Darstellung überaus klar und verständlich ist.
Sprechsaal.

... und ist wohl das beste grundlegendste Werk, das in lehrreicher und anregender Weise die Anwendungen der Kolloidchemie auf technische Probleme vermittelt.
Zement.

ELASTIZITÄT, PLASTIZITÄT UND STRUKTUR DER MATERIE

Von Dr. R. Houwink

Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Kapitel über „Die Plastizität der Kristalle“ von Dr. W. G. Burgers
Naturkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

und einem Geleitwort von Präsident Dr.-Ing., Dr.-Ing. e. h. E. Seidl
Präsident des Staatl. Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem

XVI, 367 S., mit 230 Abb., RM. 33.—, in Leinen geb. RM. 35.—

Der besondere Wert des Buches liegt in der umfassenden Zusammenstellung der Literatur auf dem genannten Gebiet und ihrer kritischen Bearbeitung. ... Hier wird eine weite und fühlbare Lücke ausgefüllt. ... die Gedanken Houwinks werden allen Chemikern, Physikern und Technologen, die auf diesem Gebiet tätig sind und an die sich der Verf. besonders wendet, eine Fülle von Anregungen übermitteln.
Angewandte Chemie.

DIFFUSION UND CHEMISCHE REAKTION IN FESTEN STOFFEN

Von Dr. Wilhelm Jost

Professor an der Technischen Hochschule Hannover

VIII, 231 Seiten, mit 60 Abb. (1937). Preis RM. 20.—, geb. RM. 21. —

(Die chemische Reaktion, Band 2)

Dem Leser, der den Dingen ferner steht, kann die Monographie zur Information über ein in lebendiger Entwicklung befindliches Forschungsgebiet wärmstens empfohlen werden. Wer aber selbst auf dem Gebiet der Reaktionen fester Stoffe forschend tätig ist, wird ihr eine Fülle von Anregungen verdanken.
Zeitschrift für physikalische Chemie.

ABFALLSTOFFE

der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung

Von Emil J. Fischer, Technischer Chemiker, Berlin

X, 156 S., mit 40 Abb. (1936). RM. 9.—, geb. RM. 10.—

(Technische Fortschrittsberichte, Band 36)

INHALT (Hauptkapitel): A. Allgemeines. — B. Spezieller Teil: I. Abfallstoffe aus der anorganisch-chemischen Großindustrie. — II. Abfallstoffe der Silikatindustrie. — III. Abfälle aus der Eisenhüttenindustrie. — IV. Abfälle aus der Metallhüttenindustrie (ausschließlich der Gewinnung der Edelmetalle und seltenen Metalle). — Anhang. — Literaturverzeichnis. — Patentnummernverzeichnis. — Namenregister. — Sachregister.

Bei Durchsicht der Schrift staunt man über die Menge der Abfallstoffe, die es gibt und von denen viele als wertlos weggeworfen werden; die heutige wirtschaftliche Lage gebietet aber, ihrer Verwertung erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Das Buch verdient daher allgemeine Beachtung.
Sprechsaal.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

hohen Konzentrationen) gekrümmte Kurven. Es wird gezeigt, daß auch diese Fälle ohne weiteres lineare A.K.-Isothermen ergeben, falls die Einzel-A.K. (f^+ , f^- usw.) zur Prüfung benutzt werden. Diese Einzel-A.K. sind dem Gesamt-A.K. völlig gleichberechtigte Kennzahlen der Molaktivitäten.

4. Wie im Falle der Adsorption von Säuren zeigt sich auch hier, daß nur starke Elektrolyte der neuen A.K.-Gleichung gehorchen. CdJ_2 ergibt z. B. eine systematisch gekrümmte Kurve von gleicher Gestalt wie Essigsäure. In Methanol zeigt CdJ_2 ebenfalls wie Essigsäure eine Annäherung an das Verhalten starker Elektrolyte.

5. Die neue A.K.-Gleichung ermöglicht eine quantitative Kennzeichnung der Adsorptionsaktivität starker Elektrolyte. Die Steilheit der Konzentrationsfunktion bei der Adsorption wird gekennzeichnet durch den Wert der multiplikativen Konstante a ; sie wächst symbar mit a . Das Ausmaß der Adsorption (die absolute adsorbierte Menge) wird gekennzeichnet durch die Größe der Konstanten b . Das Ausmaß variiert antibar mit dem Wert von b . Ein adsorptionsaktiver Elektrolyt ist ein solcher, bei dem a möglichst groß, b möglichst klein ist. $\text{Al}(\text{CNS})_3$ gegenüber Kohle ist ein Beispiel eines solchen adsorptionsaktiven Elektrolyten.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Direktor Prof. Dr. D. Balarew).

Der disperse Bau der festen Realsysteme und seine thermodynamische Begründung.

Von D. Balarew.*)

Experimentell bearbeitet mit N. Kolarow.

(Eingegangen am 21. Juni 1938)

Man nimmt heute allgemein an, daß beim Erhitzen eines im Laboratorium dargestellten Kristallsystems eine Rekristallisation, begleitet von einer Vergrößerung der Teilchen und einer Korrektur der Kristallgitterfehler des Systems stattfindet, wobei selbstverständlich die beiden Prozesse nicht umkehrbar sind.

Nach meiner Theorie vom Bau der Realkristallsysteme¹⁾ existiert aber unter jeder bestimmten Bedingung ein streng bestimmtes Verwachsungskonglomerat, welches mit seiner Umgebung im thermodynamischen Gleichgewicht stehen kann. Bei jeder Veränderung der Bedingungen — Temperatur, Zusammensetzung der Mutterlauge, Gasumgebung usw. — muß übrigens meiner Ansicht nach eine solche Änderung der Dimensionen, Orientierung usw. der Elementarkriställchen, der Dimensionen, des Baus und der Zusammensetzung der festen Bindungen und, im weiteren Sinne des Wortes, der Adsorptionsschichten bzw. eine solche neue Verteilung der Verunreinigung in verschiedenen Bestandteilen des Systems stattfinden, daß das System als Verwachsungskonglomerat unter den neuen Bedingungen wieder im Gleichgewicht mit seiner inneren und äußeren Umgebung stehen kann.

*) Deutsch überarbeitet von H. Kauffmann (Leipzig).

¹⁾ D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme. Allgemeine Theorie der Vereinigung fester Systeme (Dresden und Leipzig 1939).

Die vorliegende Arbeit bringt neue experimentelle Angaben, die diese Seite meiner Theorie vom Bau der Realkristallsysteme als Verwachsungskonglomerate bestätigen.

Falls die soeben erwähnte Behauptung richtig ist, so muß bei aufeinanderfolgender Erhitzung eines und desselben Kristallsystems auf eine höhere und eine niedrigere Temperatur — bei welcher die in Frage kommende Umwandlung noch meßbar schnell verlaufen kann — das Verhalten des Systems verschieden sein und umkehrbar ineinander übergehen.

Tatsächlich hat die Beobachtung der Änderung des Verhaltens gewisser verschieden hoch erhitzter Kristallsysteme gezeigt, daß die dadurch hervorgerufenen Umwandlungen im allgemeinen umkehrbar sind.

I. Bei langdauerndem Erhitzen von gefällttem CaCO_3 (Kalzit) — in CO_2 -Umgebung — steigt die Dissoziationstemperatur²⁾ des so behandelten Systems. Kocht man das erhitzte Pulver mit Wasser einige Tage lang, so erniedrigt sich seine Dissoziationstemperatur wieder, wie das aus Fig. 1 zu ersehen ist, die das Ergebnis von sieben Versuchsserien darstellt.

Meiner Meinung nach findet bei langem dauernden Erhitzen auf hohe Temperaturen „Rekristallisation“ (im oben angedeuteten Sinne) des ursprünglichen, bei gewöhnlicher Temperatur im

²⁾ D. Balarew und N. Lukowa, Kolloid-Z. 52, 222 (1930).

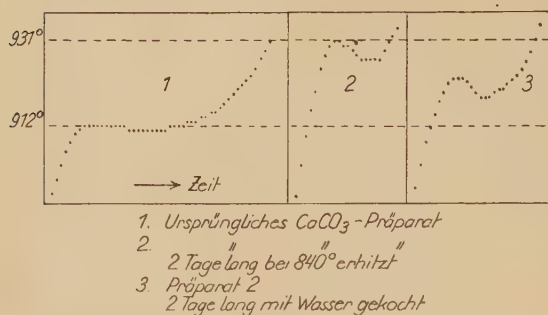


Fig. 1

Gleichgewicht mit seiner Umgebung stehenden Kristallsystems statt. Dabei geht das letztere in neue Verwachsungskonglomerate über, welches bei der höheren Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht oder richtiger gesagt fast im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer inneren und äußeren Umgebung stehen können (siehe weiter Punkt III). Die bei höherer Temperatur stabilen Verwachsungskonglomerate müssen thermodynamisch einen niedriger liegenden Gasdruck, d. h. eine höher liegende Dissoziationstemperatur (bei gleichem Atmosphärendruck) besitzen als das bei derselben Temperatur metastabile unerhitzte.

Bei Erwärmen mit Wasser gehen die neuen Verwachsungskonglomerate in andere über, welche bei niedrigerer Temperatur stabil sind und somit höheren Gasdruck und niedrigere Dissoziationstemperatur beim Aufbauen der Erhitzungskurve besitzen müssen als die hochehitzten Präparate.

Die Geschwindigkeit, mit der die in Frage kommenden Verwachsungskonglomerate beim Erhitzen, besonders bei niedrigeren Temperaturen, in andere übergehen, ist im allgemeinen klein. Darum verändern bei Ansteigen der Temperatur beim Aufbauen der Erhitzungskurven die verschieden behandelten Präparate ihren eigenen Bau sehr wenig und zeigen dabei einen Verlauf der Erhitzungskurve, der ihrem verschiedenen Bau als Verwachsungskonglomerate entspricht.

Erhitzt man das ursprüngliche CaCO_3 -Präparat viele Tage lang auf Temperaturen unter 500° , so tritt keine Veränderung im Verlauf seiner Erhitzungskurve auf. Diese Tatsache zeigt, daß unterhalb dieser Temperatur die Geschwindigkeit der „vollkommenen Rekristallisation“, d. h. einer Rekristallisation, bei welcher sich alle Bestandteile des Realkristallsystems den vorliegenden Bedingungen entsprechend verändern, noch sehr gering ist.

II. CaCO_3 (Kalzit) wurde aus einer ThX enthaltenden Lösung gefällt und nach der Methode

von O. Hahn der Verlauf des Emanationsvermögens (EmV) der (in CO_2 -Umgebung) verschieden hoch erhitzten und mit Wasser behandelten Präparate verfolgt.

Dabei hat sich gezeigt, daß die Verschiebung des Verlaufs der EmV-Kurve bei hoher und niedriger Temperatur wie auch bei der Behandlung des hochehitzten Präparats mit Wasser umkehrbar ist, wie aus den in Fig. 2 und 3 aufgetragenen Ergebnissen zu ersehen ist.

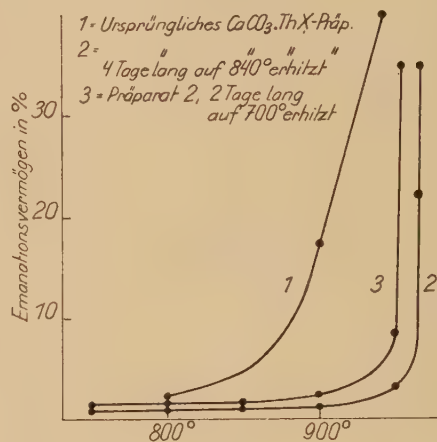


Fig. 2

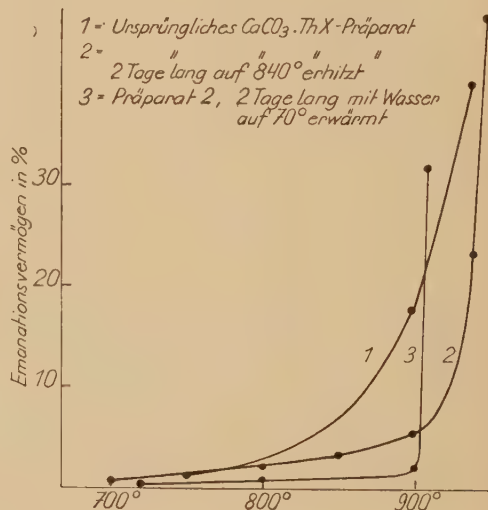


Fig. 3

Es wurde also auch nach dieser Methode bewiesen, daß das ursprüngliche Präparat beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur in ein den veränderten Bedingungen entsprechendes neues Verwachsungskonglomerat übergeht, welches sich bei neuerlichem Erhitzen auf eine niedrigere Temperatur oder beim kochenden Wasser in ein Verwachsungskonglomerat umwandelt, welches

nun bei einer niedrigeren Temperatur stabil ist und eine nach links verschobene EmV-Kurve zeigt.

III. Es wurde nach der Emanationsmethode das Verhalten von verschieden hoch erhitztem mit ThX verunreinigtem BaSO_4 verfolgt — welches aus einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - mit BaCl_2 -Lösung gefällt wurde. Das verhältnismäßig wenig durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bzw. H_2SO_4 verunreinigte Präparat wurde zunächst 1 Stunde lang auf 900° erhitzt, dann zerrieben und endlich sechsmal auf 700° , 1000° , 700° usw. — bei 1000° 4–6 Stunden, bei 700° bis zu 36 Stunden lang — erhitzt. Die dabei beobachteten Aktivität/Temperatur-Kurven zeigen zwei verschiedene Typen. Die auf 700° erhitzten Präparate besitzen eine Aktivität/Temperatur-Kurve vom in Fig. 4a wiedergegebenen Typ, die auf 1000° erhitzten dagegen solche, wie in Fig. 4b dargestellt.

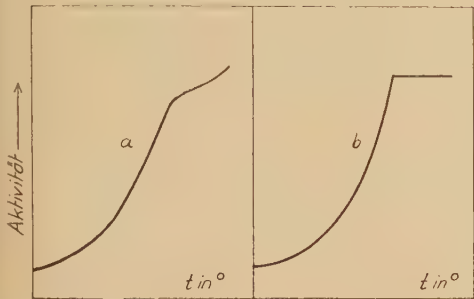


Fig. 4

Der Verlauf dieser Kurven der verschieden hoch erhitzten BaSO_4 -Präparate zeigt wieder ganz klar, daß der Prozeß der „Rekristallisation“ des Präparats umkehrbar ist und daß ein bestimmtes Verwachsungskonglomerat bei einer jeden Temperatur eine bestimmte Aktivität besitzt.

Trägt man die aus einer Versuchsreihe erhaltenen Aktivitätskurven z. B. von einem nacheinander viermal, und zwar auf 600° , 1000° , 700° und 1000° erhitztem BaSO_4 -Präparat in einer Figur auf, wie in Fig. 5, so sieht man, daß bei dem auf 1000° erhitzten Präparat wieder bei 700° ein Zurückkehren der Aktivitätskurve stattfindet, analog dem Zurückkehren der entsprechenden Kurve des CaCO_3 -Präparates (siehe Fig. 2).

Bis jetzt faßt man den bei verschiedenen Temperaturen verschiedenen Verlauf der Emanniervorgängen- bzw. der Aktivitäts/Temperatur-Kurve nur als eine Folge der Veränderungen im Gitter des Kristallsystems auf. Diese Betrachtungsweise ist aber nur bedingt richtig.

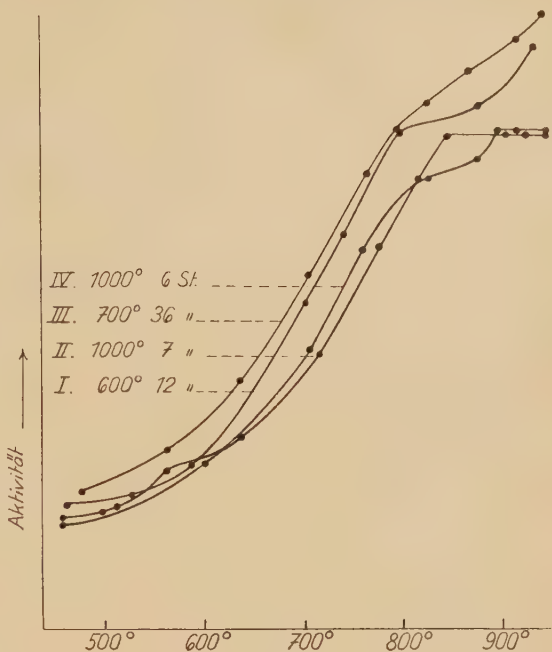


Fig. 5

Nach der Theorie vom Bau der Realkristallsysteme als Verwachsungskonglomerate wird das ThX nicht in die inneren Bereiche der Elementarkriställchen eingebaut, sondern fast ausschließlich in die festen Bindungen, Ecken, Kanten und Oberflächen des Kristallsystems. Das sind aber Bereiche ohne typischen Kristallbau, die bei Erhöhung der Temperatur als erste sich relativ stärker erweichen, d. h. bei Erhöhung der Temperatur wird die Beweglichkeit der Ionen zuerst in diesen Gebieten schneller steigen. Durch diese Umstände, nämlich daß das ThX sich hauptsächlich in den festen Bindungen, Ecken, Kanten und Oberflächen befindet, zweitens, daß gerade diese Bestandteile bei der Temperaturerhöhung früher erweichen als das Innere der Elementarkriställchen des Verwachsungskonglomerats — und endlich dadurch, daß in dem Temperaturintervall, in welchem das relativ stärkere Erweichen der Teile des Systems ohne typischen Kristallbau einsetzt, auch die meßbar schnelle „Rekristallisation“ des Verwachsungskonglomerats und somit das Hervortreten von neuen Massen aus dem Inneren an die Oberfläche beginnt, wird meiner Meinung nach das starke Ansteigen des EmV bei verhältnismäßig niedrigeren Temperaturen bedingt.

Übrigens hängt das starke Ansteigen des EmV nur insoweit von dem Gitter des untersuchten Kristallsystems ab, als durch das Gitter die Menge und der Zustand der unter den vorliegen-

den Bedingungen vorhandenen Bestandteile des Systems ohne typischen Kristallbau bestimmt wird.

Ein im Laboratorium dargestelltes Realkristallsystem erreicht den endgültigen wahren Gleichgewichtszustand im allgemeinen nur sehr langsam. Der größte Hinderungsgrund hierfür liegt darin, daß die Veränderung der Dimensionen der Elementarkriställchen, also das Wachsen einzelner Elementarkriställchen auf Kosten der anderen, besonders von bestimmten, verhältnismäßig großen Dimensionen an, sehr großen kinetischen und energetischen Hinderungen begegnet. Die während unserer Versuche beim Erhitzen auf 700° bzw. 1000° entstehenden Verwachsungskonglomerate von BaSO_4 stehen also nicht in einem, diesen Temperaturen entsprechenden wahren Gleichgewichtszustand, sondern es sind Systeme, die bedingt in einen „intermediären“ Gleichgewichtszustand gekommen sind. Diese Systeme unterscheiden sich voneinander verhältnismäßig wenig durch die Dimensionen ihrer Elementarkriställchen, wobei, wenn dies noch einmal gesagt werden darf, diese Dimensionen nicht diejenigen sind, die dem wahren, endgültigen Gleichgewichtszustand entsprechen. Bei beiden Temperaturen aber findet im System eine solche Art der Verwachsung — „Orientierung“ — der Elementarkriställchen und eine solche neue Verteilung der Verunreinigungen — im weiteren Sinne des Wortes — statt, daß das System bei den vorliegenden Dimensionen der Elementarkriställchen thermodynamisch stabil ist.

Je länger und höher man ein Kristallsystem erhitzt, desto größere Dimensionen und regelmäßiger Orientierung gegeneinander werden die Elementarkriställchen des Systems erreichen⁽¹⁾, desto „schwerer“ geht also das unter den gegebenen Bedingungen stabile Verwachsungskonglomerat weiter in ein anderes über, das unter anderen Bedingungen thermodynamisch stabil ist. Dabei müssen auch entsprechende Veränderungen in dem Gang des EmV eintreten. Diese Veränderungen können aber wegen der Kurzlebigkeit des ThX nach dieser Methode nicht verfolgt werden.

Stellt man nach der Aktivität/Temperatur-Kurve des BaSO_4 -Präparates bei Erhöhung der Temperatur auch die Kurve bei Abkühlung auf, so kann man feststellen, daß die beiden Kurven fast aufeinander fallen. Das besagt einmal, daß in der für die Messung nötigen kurzen Zeit keine bedeutende Veränderung im Bau des erhitzten bzw. abgekühlten Präparats stattgefunden hat, andererseits aber auch, daß der Prozeß der „Rekristallisation“ in jedem Moment, sowohl beim Erhitzen als auch beim Abkühlen, in fast einer und derselben Stufe vor sich geht.

Der verschiedene Verlauf des EmV bei verschiedenen Temperaturen hängt, wie wir schon gesehen haben, einerseits von der Erweichung der Bestandteile des Kristallsystems ohne typischen Kristallbau, andererseits von der „Rekristallisation“ des Systems ab, bei welcher eine besonders starke Deformation dieser Bestandteile stattfindet.

IV. Es wurde ein $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ThX}$ -Präparat dargestellt, welches stark durch K_2SO_4 verunreinigt war. Das Präparat wurde zuerst eine Stunde lang auf 1000° erhitzt und dann seine Aktivität/Temperatur-Kurve bei verschiedenen Temperaturen verfolgt.

Einige Versuche haben gezeigt, daß um 550° die Aktivität/Temperatur-Kurve abfällt, wie aus Fig. 6a zu ersehen ist. In dieser Figur sind alle Kurven idealisiert dargestellt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß nicht, wie bisher allgemein angenommen, nur die frisch im Laboratorium dargestellten Kristallsysteme zur „Rekristallisation“ fähig sind, sondern auch die, welche einer Erhitzung auf hohe Temperaturen unterworfen waren.

Ein hochehitztes Präparat stellt ein Verwachsungskonglomerat dar, welches nur bei hoher Temperatur stabil ist. Zur Aufstellung der Aktivität/Temperatur-Kurve erhitzt man dieses Verwachsungskonglomerat, welches bei niedrigeren Temperaturen metastabil ist, allmählich höher und höher. In dem Temperaturgebiet um 550° , in welchem eine allgemeine Steigerung der Umwandlungsgeschwindigkeit dieser Systeme einsetzt, beginnt die Bildung eines neuen Verwachsungskonglomerats, welches nunmehr in diesem Temperaturgebiet stabil ist. Dadurch wird der Prozeß der Umwandlung, also eine der Ursachen für das Ansteigen der Aktivität/Temperatur-Kurve, unterbrochen. Die Folge ist ein Absinken der letzteren.

Wenn man das schon einmal auf 1000° erhitzte Präparat auf 700° und

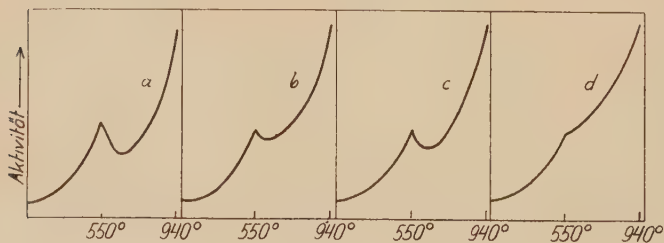


Fig. 6

dann wieder auf 1000° bringt, so weisen dessen Aktivität/Temperatur-Kurven wieder einen Abfall auf, der bei 700° klein, bei 1000° jedoch größer (siehe Fig. 6b und c) ist, wie ja auch nach meiner Theorie zu erwarten ist.

Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen verschwindet das eben erwähnte Absinken, es bleibt jedoch ein Knick in der Aktivität/Temperatur-Kurve, wie das aus Fig. 6d zu ersehen ist. Bei noch längerem und stärkerem Erhitzen verschwindet auch dieser Knick.

Die Ursachen für das Verschwinden sind unter Punkt III angegeben. Dazu kommt noch, daß ein Kristallsystem um so kleinere Veränderungen bei den verschiedenen Bedingungen erleidet, je mehr es sich dem Gleichgewichtszustande nähert.

Beim Erhitzen eines stark verunreinigten BaSO_4 -Präparates ist zu erwarten, daß das ThX zusammen mit den stark erweichten und schnell beweglichen Verunreinigungen eine ganz neue Verteilung, zumal in der Oberfläche des Systems, erfahren wird.

Es ist klar, daß bei solchen starken Änderungen der Verteilung des ThX in der Oberfläche eines Präparats im Laufe der Messung der EmV-Kurve die Lage der z. B. in Fig. 2, 3, 5 dargestellten entsprechenden Kurven gegenseitig vertauscht werden könnte.

Bei allen unseren Versuchen konnte ein vollkommenes Zurückgehen z. B. der Kurve 2 bis zu Kurve 1 in Fig. 2 und 3 nicht erreicht werden. Die Gründe hierfür wurden bereits weiter oben dargelegt. Hier sei noch einmal erwähnt, daß weder das frischgefällte CaCO_3 noch das hoch erhitzte Präparat Systeme darstellen, die sich im Gleichgewichtszustand befinden.

V. Wird ein besonders stark mit CaSO_4 verunreinigtes $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ThX}$ -Präparat nacheinander wie folgt erhitzt:

1. 1 Stunde lang auf 1000° , dann
2. 7 Stunden lang auf 650° , dann noch
3. 13 Stunden lang auf 650° , dann
4. 1 Stunde lang auf 1000° , dann noch
5. 3 Stunden lang auf 1000° , dann
6. 18 Stunden lang auf 650° , dann
7. 8 Stunden lang auf 1000° und dann
8. 24 Stunden lang auf 650° ,

so erhält man Aktivitäts-Temperaturkurven von der in Fig. 7 und 8 dargestellten — idealisierten — Form. Die Bezeichnung der einzelnen Kurven entspricht der Bezifferung der oben angeführten, verschiedenen Versuchsstufen.

Man beobachtet also auch in diesem Falle, daß die Prozesse trotz der so langen und hohen Erhitzung umkehrbar bleiben.

Die Ursache des langsamen Alterns in diesem Falle liegt in der besonders starken Verunreinigung des Präparates durch CaSO_4 , das sich stark in den festen Bindungen, Ecken, Kanten und Oberflächen der BaSO_4 -Kristallsysteme aufmauern kann.

Hier muß noch erwähnt werden, daß es röntgenoskopisch festgestellt ist, daß die Kristallgitterfehler eines im Laboratorium dargestellten Kristallsystems genügend schnell, besonders bei höherer Temperatur korrigierbar sind und also bei allen meinen in I—IV betrachteten hochehitzten Systemen keine solche Fehler mehr enthalten sind.

Aus dem in III., IV. und V. Gesagten geht klar hervor, daß der deutliche Knick im Verlauf der EmV-Kurven beim Zerfall, z. B. des CaCO_3 und dem Entstehen der neuen festen Phase — CaO — nicht wie bisher allgemein angenommen durch die Entstehung neuer Oberflächen bewirkt wird, sondern vielmehr mit einer Unterbrechung des Prozesses der „Rekristallisation“ zu erklären ist. Diese ist darauf zurückzuführen, daß die neu entstandene Phase, als die bei einer höheren Temperatur entstandene, hinreichend stabil ist, und der Prozeß des „Alterns“ in ihr verhältnismäßig langsam vor sich geht.

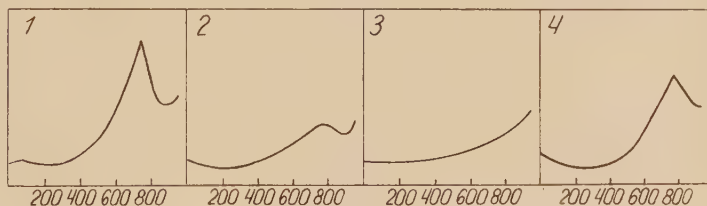


Fig. 7

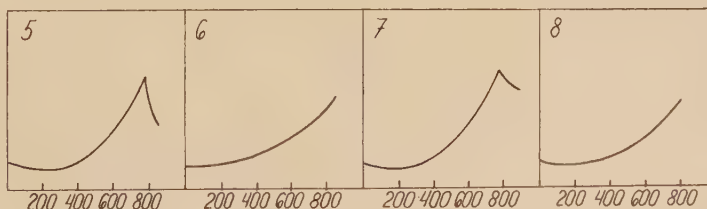


Fig. 8

Wenn die heutige allgemeine Annahme richtig wäre, so müßte beim Zerfall des CaCO_3 in CO_2 -Umgebung das EmV ganz steil ansteigen. Das ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall, wie die in Fig. 9³⁾ dargestellte Kurve erkennen läßt.

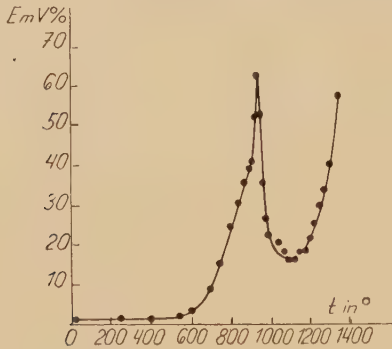


Fig. 9

Es wurde also auf zwei ganz verschiedenen Wegen von Neuem bewiesen, daß bei einer jeden Temperatur ein genau definiertes Verwachsungskonglomerat existiert, welches mit seiner inneren und äußeren Umgebung im thermodynamischen Gleichgewicht steht.

Mit dieser Schlußfolgerung stehen noch folgende Beobachtungen über das Verhalten der festen Systeme in Zusammenhang.

VI. Bei verschieden langer Erhitzungsdauer des gefällten CaCO_3 (Kalzit) auf 700° als Konvergenz-Temperatur (CO_2 -Umgebung) beobachtet man zunächst eine Erniedrigung und dann eine Erhöhung der Dissoziationstemperatur des Systems, wie an den in Fig. 10 als Beispiel angegebenen Ergebnissen zu bemerken ist.

Da das ursprüngliche, bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Präparat bei 700° metastabil — überhitzt — ist, so geht zuerst das ganze System in einen energiereicheren Zustand über, der thermodynamisch durch einen höheren Gasdruck bzw. niedriger liegende Dissoziationstemperatur ge-

kennzeichnet sein muß. Bei längerem Erhitzen geht das System in den der höheren Temperatur entsprechenden Zustand über; deshalb steigt die Dissoziationstemperatur des Systems.

Auf diese Weise erklärt sich die von G. F. Hüttig⁴⁾ beobachtete, bis jetzt unerklärte Tatsache, daß nämlich manche Komponenten der im festen Zustande verlaufenden Reaktionen vor Beginn der Reaktion zunächst in einen aktiven Zustand übergehen.

Dadurch erhalten auch manche von G. F. Hüttig formulierte „Prinzipien“ eine Beleuchtung.

VII. Die festen Bindungen und die Adsorptionsschichten eines Realkristallsystems müssen in der Lage sein, für sich allein Veränderungen durchlaufen zu können. Beim Erhitzen eines Realkristallsystems werden daher einige nach bestimmter Weise nachweisbare Veränderungen in diesen Bestandteilen des Systems bei viel niedrigerer Temperatur beginnen als die meßbaren Veränderungen der Dimensionen der Elementarkriställchen, sogar eine bedeutende Veränderung in der Orientierung derselben.

Deshalb war zu erwarten, daß solche Eigenschaften, die in einer geringen Veränderung in den festen Bindungen und Adsorptionsschichten der Realkristallsysteme bedingt sind, wie z. B. die Temperatur des Beginns des Grauglühens (kurz T. B. G.) bei verschiedener Erhitzungsdauer des Systems auch zunächst ein Absinken und dann einen Aufstieg analog der Änderung der Dissoziationstemperatur zeigen (siehe Punkt VI).

Es wurden Versuche mit CaCO_3 (pro analysi), BaCO_3 (p. a.), CaF_2 (p. a.) wie auch mit Pulvern aus KCl, NaCl und ausgewählten Steinsalz-kristallen (Wielicska) durchgeführt.

Die Methodik war die gleiche wie bei der ersten Arbeit⁵⁾ über die T. B. G.

Die Versuche haben gezeigt, daß bei allen diesen Pulvern tatsächlich nach verschieden langem Erhitzen auf ein und dieselbe Temperatur oder bei immer höherem Erhitzen die Temperatur, bei welcher Grauglühn einsetzt, zunächst erniedrigt und dann erhöht wird. Das ist aus den in Tabelle I zusammengestellten Ergebnissen mit CaCO_3 und BaCO_3 und aus Fig. 11,

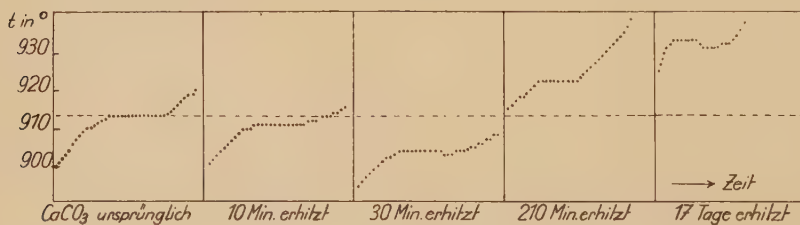


Fig. 10

³⁾ K. E. Zimens, Z. physik. Chem. Abt. B. 37, 231 (1932).

⁴⁾ G. F. Hüttig, Mh. Chem. 69, 42 (1936).

⁵⁾ D. Balarew und N. Karabaschew, Kolloid-Z. 68, 261 (1934).

in welcher die Messungen an Pulver aus Steinsalzkristallen graphisch dargestellt sind, deutlich zu erkennen.

Tabelle I.

Präparat	Dauer der Erhitzung in CO ₂ -Umgebung in Stunden	Temperatur der Erhitzung in °	T. B. G. in °
CaCO ₃ alt	—	—	251
CaCO ₃ alt	12	200	230
CaCO ₃ alt	noch 12	460	216
CaCO ₃ alt	noch 4	600	195
CaCO ₃ alt	noch 12	800	280
CaCO ₃ alt	noch 12	800	306
BaCO ₃ alt	—	—	189
BaCO ₃ alt	1/4	140	175
BaCO ₃ alt	noch 1/4	200	209
BaCO ₃ alt	noch 1/2	800	289
BaCO ₃ alt	noch 3	800	302



Fig. 11

Die Pulver von NaCl, KCl und Steinsalzkristallen wurden bei jeder Versuchsgruppe gleich lange zerrieben und nach dem Zerreiben ebenfalls lange an der Luft stehen gelassen, da die T. B. G. von der Dauer des Pulverns und des Stehenlassens des frisch dargestellten Kristallpulvers an der Luft stark abhängig ist, wie Tabelle II und Fig. 12 deutlich zeigen⁶⁾.

Tabelle II.
Steinsalzkristallpulver.

zerrieben	15 mal	50 mal	150 mal	45 Min.
T. B. G. in ° . . .	179	169	140	129

VIII. Die hier veröffentlichten Ergebnisse beleuchten auch Probleme der sogenannten Reaktionen im festen Zustande.

Noch in der letzten Zeit ist man bei der neuen Aufstellung der Frage über die Reaktionen

⁶⁾ D. Balarew, Jb. Univ. Sofia: Physik.-math. Fak. II 34, 355 (1938).

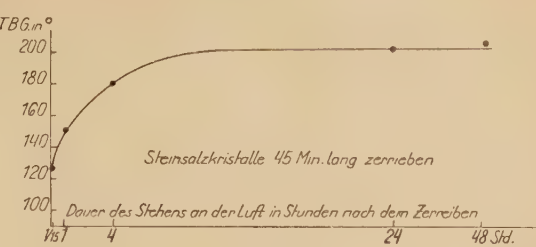


Fig. 12

im festen Zustande (G. Tammann) und der vorgenommenen Versuche, ihren Verlauf zu deuten, von einem ganz falschen Standpunkte ausgegangen. Es wurde nämlich angenommen, daß für diese Reaktionen nur die Kristallgitter der beiden Komponenten des pulverförmigen Reaktionsgemischs von entscheidender Bedeutung sei. Auch alle anderen Theorien, die später von G. F. Hüttig, W. Jander, K. Fischbeck und anderen Forschern dieser Richtung aufgestellt wurden, um den Verlauf dieser Reaktionen zu deuten, haben wieder dieselbe Annahme zur Grundlage.

In einer Reihe meiner älteren Arbeiten habe ich festgestellt:

1. Daß alle beobachteten Reaktionen, an welchen BaO- und SrO-Pulver teilnehmen, in Wirklichkeit zwischen dem geschmolzenen Ba(OH)₂ bzw. Sr(OH)₂ — diese Hydrate sind in den benutzten BaO- und SrO-Präparaten enthalten — und z. B. CuSO₄ verlaufen, wobei das bei diesen Reaktionen in Freiheit gesetzte Wasser

Ba(OH)₂ + CuSO₄ = BaSO₄ + CuO + H₂O wieder neue Mengen von BaO (bzw. SrO) hydratisiert und so fort.

Diese meine Behauptung, welche mehr als 70 von G. Tammann und J. A. Hedvall untersuchte Systeme umfaßt, wurde von W. Jander (20) angenommen.

2. Daß viele Reaktionen in Wirklichkeit unter Teilnahme von Gasen verlaufen, wie z. B. die Reaktion zwischen MgCO₃ und CaO. Beim Ablauf dieser Reaktion beträgt der Gasdruck des CO₂ vom MgCO₃ ca. 760 mm⁷⁾. Bei Reaktionen zwischen verschiedenen Oxyden und As₂O₃ liegt der Gasdruck des (bereits geschmolzen) As₂O₃ bei 200 mm usw.

Diese Behauptung ist so selbstverständlich, daß sie keiner Bestätigung bedarf.

3. Daß die Wasserdampfspannung in der Umgebung eines Systems von zwei miteinander reagierenden Kristallpulvern von besonderer Be-

⁷⁾ Gmelin's Handb. d. anorg. Chem. Sept. Nr. 27, Teil B, 306 (1938).

deutung für die Geschwindigkeit der Reaktion ist⁸⁾.

Dieser mein Befund wurde von W. Jander⁹⁾, G. F. Hüttig¹⁰⁾ und neuerdings von F. Taradoire¹¹⁾ und I. Uhnza und M. Nakamura¹²⁾ bestätigt.

4. Daß die Gasumgebung überhaupt eine Rolle beim Ablauf der Reaktionen im festen Zustande spielt¹³⁾. Auch diese meine Behauptung wurde neuerdings in einer großen Anzahl der Arbeiten von G. F. Hüttig¹⁴⁾ bestätigt.

5. Daß die „Reaktionstemperatur“ einer Mischung von zwei Kristallarten bedeutend vom Grad des Zusammenpressens des Systems abhängt¹⁵⁾.

J. A. Hedvall¹⁶⁾ stützt diesen meinen Befund experimentell, legt aber bei seinen späteren Arbeiten dieser Tatsache keine Bedeutung mehr bei.

6. Daß bei einer Änderung in den Mengenverhältnissen beider Komponenten die Reaktionstemperatur sich bis um 60° verschieben kann¹⁷⁾.

7. Daß in allen Fällen, in welchen der steile Anstieg der Erhitzungskurve Temperaturen über oder etwas unter dem Fp. einer der Komponenten erreicht, die Reaktion zwischen der typischen Schmelze dieser Komponente und der anderen festen verläuft¹⁸⁾.

Diese meine Behauptung ist so folgerichtig, daß sie auch von G. Tammann¹⁹⁾ und von W. Jander²⁰⁾ angenommen wurde.

Nach dieser Kritik der Erhitzungskurvenmethode beginnt man, die Reaktionen im festen Zustande nur unter den Bedingungen eines langsamen Isothermenverlaufs zu verfolgen. In dieser

Richtung haben G. F. Hüttig und W. Jander besonders zahlreiche Arbeiten ausgeführt.

8. Daß in manchen Reaktionen im festen Zustande eine der beiden Komponenten amorph ist, wie dies z. B. bei gefällttem, nicht hoch erhitztem SiO₂ der Fall ist.

In meinen früheren Arbeiten habe ich übrigens auf zweifelsfreie Weise gezeigt, daß einerseits eine große Anzahl der von Tammann und Hedvall damals untersuchten im festen Zustande verlaufenden Reaktionen in Wirklichkeit ausschließlich oder fast ausschließlich zwischen der typischen Schmelze (bzw. Gas) und einer Kristallart verlaufen, andererseits, daß die Methodik der Beobachtung der Erhitzungskurve durch eine Methode der Messung des isothermen Verlaufs der Reaktion ersetzt werden muß, und endlich, daß die Verhältnisse bei den Reaktionen zwischen zwei Kristallarten nicht so einfach liegen, wie Tammann und Hedvall angenommen haben.

Auf Grund meiner neuen Theorie vom dispersen Bau der Realkristallsysteme lassen sich auch über die weiteren Reaktionen, die auf den ersten Blick im festen Zustande zu verlaufen scheinen, Aussagen machen. Dabei sind zwei Grenzfälle derartiger Reaktionen zu unterscheiden: die Reaktionen unter den Untersuchungsbedingungen, die isotherm — langsam — verlaufen, und die Reaktionen, welche mit einer bedeutenden Erwärmung der Masse im Verlauf der Reaktion — schneller — vor sich gehen.

Zuerst seien die isotherm verlaufenden Reaktionen behandelt.

9. Es gibt tatsächlich Reaktionen im festen Zustande, die isotherm ablaufen, von welchen wir nicht annehmen können, daß sie unter Beteiligung von bedeutenden Mengen typischer Schmelzen und von Gasen verlaufen. In allen diesen Fällen ist aber die Reaktionstemperatur nicht die Temperatur, bei welcher der Platzwechsel, die innere Diffusion im Kristallgitter, das Auflockern desselben beginnt, sondern es stellt ein Temperaturgebiet dar, in welchem meistens die Umwandlung des einen Verwachsungskonglomerats im System mit meßbar großer Geschwindigkeit in ein neues bei der entsprechenden Temperatur stabiles einsetzt.

Die Reaktionen zwischen beiden Kristallarten verlaufen in keinem Falle durch direkte Einwirkung beider Gitter aufeinander, sondern nur durch die festen Bindungen, Ecken, Kanten und

⁸⁾ D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **134**, 117 (1924).

⁹⁾ W. Jandár, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 65 (1930).

¹⁰⁾ G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936).

¹¹⁾ F. Taradoire, Bul. Soc. chem. France [5] **6**, 866 (1939).

¹²⁾ J. Uhnza und M. Nakamura, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 227 (1937).

¹³⁾ D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **138**, 349 (1924).

¹⁴⁾ G. F. Hüttig, Mh. Chem. **69**, 69 (1936); Kolloid-Z. **81**, 40 (1937).

¹⁵⁾ D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **136**, 216 (1924).

¹⁶⁾ A. J. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 74 (1928).

¹⁷⁾ D. Balarew und B. Srebrow, Kolloid-Z. **61**, 344 (1932).

¹⁸⁾ D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **160**, 92 (1927).

¹⁹⁾ G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **160**, 101 (1927).

²⁰⁾ W. Jander, Z. anorg. allg. Chem. **163**, 1 (1927).

Oberflächen, also durch die Bestandteile der Realkristallssysteme, die einen bedeutend anderen Bau und anderes Verhalten zeigen als das Kristallgitter, d. h. das Innere der Elementärkriställchen des entsprechenden Verwachsungskonglomerates.

Bei der Umwandlung des einen Verwachsungskonglomerates in ein anderes findet immer eine Entstehung von immer neuen Oberflächen und festen Bindungen, wie auch ein dauerndes Vermischen der beiden Komponenten statt. Diese zwei Umstände zusammen mit zwei anderen (siehe 10 und 11), bestimmen den Verlauf der meisten Reaktionen zwischen der gesamten Menge der Mischung mit meßbarer Geschwindigkeit.

Bei der Reaktion zweier Pulver aus zwei Kristallarten findet also, ganz allgemein gesagt, dasselbe statt wie bei der Umwandlung eines Verwachsungskonglomerates in ein anderes (siehe III. und VI.).

Gleich nach dem Vermischen der beiden Pulver entstehen bereits bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. zwischen CaO und Fe_2O_3 an der Berührungsstelle dieser Oxyde neue feste Bindungen. Diese festen Bindungen, die zuerst atomare Dimensionen aufweisen, wachsen bei Erhöhung der Temperatur. Bei Beginn der meßbaren Umwandlung eines der beiden Verwachsungskonglomerate beginnt auch die meßbare Reaktion (siehe 9.), durch welche sich das thermodynamische Gleichgewicht nicht in dem sich umwandelnden Verwachsungskonglomerat, sondern in dem ganzen System beider Komponenten einstellt.

10. Die Reaktionen im festen Zustande werden erleichtert durch die Übertragung der Oberflächenveränderungen tief in das Innere der Realkristallsysteme, wodurch alle Teile sogar eines makroskopischen Kristallkornes miteinander verbunden sind und das letztere sich als ein Ganzes verhalten kann. Auch die beiden Kristallkörner von z. B. CaO und Fe_2O_3 , die nur durch eine feste Bindung, bestehend aus einigen Atomen, verbunden sind, müssen sich als ein Ganzes verhalten, das zu einem Gleichgewicht strebt.

Es besteht Grund zu der Annahme, daß die „Oberflächenstörungen“, die durch die Berührung zweier reaktionsfähiger Kristallkörner zustandekommen, sich besonders stark und viel weiter übertragen als die Oberflächenstörungen, die z. B. bei der Entstehung einer Ecke auftreten.

Falls man zwei z. B. auf 600° längere Zeit für sich allein erhitzte CaO - und Fe_2O_3 -Pulver — die einen dieser Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand bereits „erreicht“ haben —

miteinander vermischt und dann wieder dieses Gemisch auf die gleiche Temperatur — 600° — erhitzt, so verläuft zwischen beiden Pulvern eine Reaktion, da infolge Übertragung der durch die Vermischung hervorgerufenen Oberflächenstörungen sich das Gleichgewicht beider Komponenten verschieden stark verschiebt, so daß sich jede einzelne Komponente bei dieser Temperatur nicht mehr im Gleichgewicht befindet. Alle diese Verwachsungskonglomerate sind übrigens bei jeder Temperatur einer entsprechenden Umwandlung fähig.

11. Nach meiner Theorie sind alle Realkristallsysteme im weiteren Sinne des Wortes durch fremde oder arteigene Ionen (bzw. Atome) verunreinigt. Der Einfluß dieser Verunreinigung auf den Bau der Systeme ist in eigenen Arbeiten (1) genauer untersucht worden.

Die Verunreinigungen der Realkristallsysteme, welche im allgemeinen Bestandteile ohne typischen Kristallbau darstellen, müssen eine günstige Wirkung auf den Verlauf einer Reaktion in festem Zustande ausüben.

Im Verlaufe einer Reaktion zwischen zwei Kristallarten ändert sich die Verunreinigung des Systems in sehr komplizierter Weise, so daß man wohl neben anderen Ursachen auch diesen Umstand als Grund für den komplizierten Verlauf der Reaktionen im festen Zustande ansehen kann.

12. Aus den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen und Behauptungen geht der Einfluß des Wasserdampfes (Punkt 3), des umgebenden gasförmigen Mediums (Punkt 4), des Zusammenpressens (Punkt 5) und des Mengenverhältnisses (Punkt 6) auf die „Reaktionstemperatur“ klar hervor.

Bei Änderungen der gasförmigen Umgebung muß sich einerseits das Gleichgewicht entsprechend verschieben, anderseits auch die Geschwindigkeit, mit der der Gleichgewichtszustand angestrebt wird, entsprechend variieren.

Bei verschiedenen starkem Zusammenpressen und bei verschiedenen Mengenverhältnissen ändert sich die Anzahl der Berührungsstellen im System und damit, infolge der Übertragung, verändern die beiden Kristallarten ihr Verhalten im allgemeinen, wie auch die „Reaktionstemperatur“ und die Geschwindigkeit, mit welcher sie unter den gegebenen Bedingungen miteinander reagieren.

13. Bei den polymorphen Umwandlungen sind die entsprechenden Kristallarten reaktionsfähiger, nicht etwa deshalb, weil das Kristallgitter dabei aufgelockert worden ist, sondern weil dabei eine Umwandlung, begleitet von Veränderungen der festen Bindungen, Ecken, Kanten und Oberflächen,

stattfindet analog den Veränderungen dieser Bestandteile bei der „Rekristallisation“ eines Verwachsungskonglomerates, z. B. beim Erhitzen (siehe Punkt 9).

14. Alle Reaktionen im festen Zustande verlaufen zweifellos Blöckchen nach Blöckchen, ein Elementarkriställchen der beiden gemischten Verwachsungskonglomerate nach dem andern verschwindet, und es entstehen neue Elementarkriställchen, die zu neuen Verwachsungskonglomeraten verbunden sind. Der erstere Vorgang, das Verschwinden, verläuft im allgemeinen umgekehrt wie der Alterungsprozeß eines neu entstandenen Verwachsungskonglomerates. Bei beiden Vorgängen finden ununterbrochen Veränderungen der Dimensionen der Elementarkriställchen in breiten Grenzen statt, Veränderungen der Anzahl und Art der Berührungsstellen an den Elementarkriställchen der verschiedenen Komponenten des Systems, Veränderungen in der Orientierung der miteinander verwachsenen Elementarkriställchen und Änderungen in der Verteilung der Verunreinigungen des Systems. Bei einem gegebenen Zustand eines oder mehrerer festen Komponenten des Systems wäre sogar aus folgenden Gründen auch bei isotherm im festen Zustande verlaufenden Reaktionen Auftreten bedeutender Mengen von typischen Schmelzen bzw. typischer Verdampfung oder Destillation zu erwarten.

Die Versuche zeigen, daß die Dissoziations-temperatur des CaCO_3 durch Berührung der Karbonatteilchen mit Al_2O_3 oder mit $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Verbindungen bis um 50° erniedrigt werden kann (2). Diese Erniedrigung ist aber nur der beobachtete Mittelwert. An bestimmten Berührungsstellen — genauer gesagt an bestimmten Gebieten um dieselben²¹⁾ — erreicht die Erniedrigung der Dissoziations-temperatur, d. h. die Erhöhung des Gasdruckes, sicher Werte bis zu einigen Hundert Grad bzw. einigen Hundert Millimeter.

Wenn man beispielsweise die Reaktion zwischen CaO und Al_2O_3 isotherm untersucht, so ist die Temperatur in der ganzen Masse keinesfalls überall gleich. Die Stellen, an denen gerade die Reaktion verläuft, sind zweifellos für kurze Zeit sicher um einige Hundert Grade höher erhitzt, als der allgemeinen Temperatur der Masse entspricht.

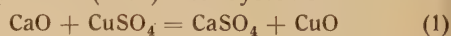
Trotz dieser Möglichkeiten ist aber in dem System CaO , Al_2O_3 eine typische Schmelze oder ein Verdampfen meßbarer Mengen von CaO oder Al_2O_3 ausgeschlossen. Es findet dabei typisches Schmelzen und typisches Verdampfen der unver-

meidlichen Verunreinigungen des Systems statt, wie z. B. von AlCl_3 , CaCl_2 usw. und eventuell des einen von den bei der Reaktion entstehenden Spinellen bzw. das im System entstehende Eutektikum.

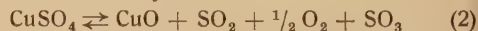
Dagegen ist bei den isotherm verlaufenden Reaktionen, z. B. zwischen CaCO_3 und MoO_3 , WO_3 usw., die von W. Jander (20) untersucht worden sind, vereinzelter Auftreten einer typischen Schmelze und einer typischen Verdampfung entsprechender Mengen von MoO_3 und WO_3 durchaus möglich, wie auch typisches Schmelzen dabei entstandener Molybdate und Wolframate bzw. der Eutektika der Systeme. Der Grad des typischen Schmelzens und Verdampfens wird hauptsächlich von der Temperatur und von der Natur und dem Grad der Verunreinigung der ursprünglich verwandten Kristallarten abhängen.

Nunmehr seien einige Worte über die nicht isotherm verlaufenden Reaktionen im festen Zustande gesagt.

15. Bei den Reaktionen, die schnell verlaufen und deutliches Ansteigen der Erhitzungskurve zeigen, gilt das im Punkt 14 Gesagte in noch größerem Maße. So beträgt z. B. bei der Reaktionstemperatur (510°) des Systems

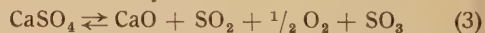


der Gasdruck im System



ca. 60 mm. An den Berührungsstellen bzw. an bestimmten Gebieten um den Berührungsstellen von CuSO_4 mit CaO bzw. CuSO_4 mit CaSO_4 kann dieser Druck — bei derselben Temperatur — sicher 200—300 mm betragen. Bei den entsprechenden höheren Temperaturen an den Stellen, wo die Reaktion abläuft, kann der Druck über 760 mm liegen.

Andererseits besitzen die besonders kleinen CaO -Elementarkriställchen, die im Verlauf der Reaktion in dem System



entstanden sind, einen entsprechend geringeren Gasdruck als die größeren CaO -Elementarkriställchen, die in denselben Systemen auftreten können.

Die Reaktionstemperatur wird bei diesem Reaktionsverlauf noch weiterhin vom Grad des Zusammenpressens und von der Geschwindigkeit des Erhitzens deshalb abhängen, weil bei stärkerem Zusammenpressen und bei schnellerem Temperaturanstieg die innere Erwärmung der Masse entsprechend größer sein wird.

Es können also manche bei starker Erwärmung stürmisch verlaufenden Reaktionen sowohl

²¹⁾ D. Balarew, Mh. Chem. 71, 30 (1937).

durch die unter Punkt 9 beschriebenen entsprechenden Umwandlungen als auch zweifellos durch örtliche vorübergehende typische Schmelz- bzw. Verdampfungsvorgänge bedingt sein.

In Wirklichkeit besteht zwischen den beiden eben betrachteten Mechanismen der Reaktionen im festen Zustande kein prinzipieller Unterschied. In den beiden Grenzfällen verläuft die Reaktion im festen Zustande ausschließlich bei jenen Teilen der ursprünglichen und neuentstehenden Kristallsysteme, welche in der Oberfläche der Elementarkriställchen liegen und keinen typischen Kristallbau besitzen. Die Frage ist nur, in welchen Mengen und wie weit sie von dem typischen Kristallbau entfernt sind — ob teilweise, wie z. B. bei den festen Bindungen oder vollständig — wie bei den typischen Flüssigkeiten.

Je größer der Wärmeeffekt einer Reaktion im festen Zustande und je stürmischer ihr Verlauf überhaupt ist, desto mehr nähert sich ihr Mechanismus dem zweiten von dem soeben angeführten Grenzmechanismus. In diesem Sinne ist meine Behauptung, ausgesprochen 1927 (18), nämlich:

„Es verlaufen also in der Tat alle bisher (1927) untersuchten Reaktionen zwischen zwei Kristallarten, welche Reaktionen einen klaren thermischen Effekt auf der Erhitzungskurve zeigen und deren Gang einfach ist in Anwesenheit einer Flüssigkeit, oder sie sind in der Tat einfache Destillationsprozesse“ allgemein angenommen richtig.

Also bestätigen die bei den Reaktionen im festen Zustande ganz allgemein beobachteten Tatsachen meine Theorie vom Bau der Realkristallsysteme und ihre beiden Grundannahmen, nämlich daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat und daß bestimmte Oberflächenstörungen sich tief in das Innere der Realkristallsysteme hinein übertragen können.

Ich muß hier die geschichtliche Bemerkung machen, daß bereits 1929 A. Smekal²²⁾ ganz klar den Gedanken ausgesprochen hat, daß das

Zusammenbacken der Kristallpulver beim Erhitzen, die Reaktionen im festen Zustande usw. im Zusammenhang mit den Kristallgitterfehlern stehen.

* * *

Herrn Dr. B. Zagortschew, welcher uns die Apparatur zur Emanationsmethode leihweise überließ und uns gewisse Einzelheiten über die Benützung der Emanationsmethode überhaupt gegeben hat, sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden experimentelle Ergebnisse mitgeteilt, die nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt wurden: der Erhitzungskurven- und der Emanationsmethode. Diese zeigen, daß manche Veränderungen im Bau eines Kristallsystems bei verschiedenen Bedingungen umkehrbar sind. Es handelt sich also in diesen Fällen tatsächlich um einen gesetzmäßigen Bau der Realkristallsysteme als Verwachsungskonglomerate, der thermodynamische Grundlagen hat.

Durch diese Schlußfolgerung bekommt das Grundproblem der Kolloidchemie — die Frage nach dem Grunde für die Allgemeinheit des Kolloidzustandes und die besondere Stabilität und das besondere Verhalten der dispersen Systeme überhaupt (Wo. Ostwald) — eine Erklärung, die auf thermodynamischen Erkenntnissen basiert.

Weiterhin fanden die verschiedenen Tatsachen und Beobachtungen der Emanationsmethode auf Grund der Theorie vom dispersen Bau der festen Systeme eine neue Deutung, die von den bisherigen Anschauungen abweicht.

Endlich wurde gezeigt, daß die bei den Reaktionen im festen Zustande gemachten Beobachtungen die Vorstellungen vom Bau der Realkristallsysteme bestätigen und das andererseits die letztere Frage, die trotz zahlreicher Arbeiten darüber bis jetzt so wenig geklärt ist, künftig vor allem nach dieser Theorie vom Bau der Realkristallsysteme als Verwachsungskonglomerate weiter beleuchtet bzw. untersucht werden muß.

²²⁾ A. Smekal, Z. angew. Chem. 42, 493 (1929).

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie Breda, Holland.

Ansatz zu einer rationellen Theorie des Kraft-Dehnungsdiagrammes der Hydratzellulose und deren experimentelle Prüfung.¹⁾

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken). (Eingegangen am 30. Mai 1939)

1. Einleitung.

Die amerikanischen Forscher Sheppard und Carver wiesen im Jahre 1925 in einer interessanten Abhandlung: „Plasticity in relation to cellulose and cellulosederivatives“²⁾ darauf hin, daß ein Verständnis der Vorgänge bei der Deformation von einer genaueren Kenntnis der Natur der Elementarteilchen abhängig ist. Sie schrieben dazu: „The setting up and testing of model particles and model assemblages having calculable dynamical properties is a promising procedure.“ Heute verfügen wir einerseits über eine ziemlich gut umrissene Vorstellung von der Natur der Elementarteilchen in den Zellulosegelen und andererseits haben wir in der I. bis IV., VII. und VIII. Mitteilung mit berechenbaren Modellvorstellungen gewisse Fortschritte zum Verständnis des Deformationsmechanismus und des Feinbaues dieser Gele erzielt. In der V. Mitteilung haben wir dann die Kraft-Dehnungskurven aus Viskose hergestellter isotroper und in verschiedenem Maße vororientierter Zellulosefäden beschrieben und ihre gegenseitigen Beziehungen kennengelernt.

Im Anschluß daran wollen wir uns in dieser Mitteilung mit dem Versuch einer rationellen Erklärung dieser Kurven beschäftigen und prüfen, ob die bisher gewonnenen Vorstellungen dazu in erster Näherung schon ausreichen.

Der erste, der Zusammenhänge zwischen dem Orientierungsgrad und der Festigkeit quantitativ zu formulieren versuchte, war Mark³⁾. Er legt für die Geometrie der Orientierungsvorgänge der als Stäbchen gedachten Mizellen beim Dehnen eines ursprünglich isotropen Fadens seinen Betrachtungen eine Formel von Eckling und Kratky⁴⁾ zugrunde und macht dann weitere Annahmen über die Beziehung zwischen der zur Dehnung des Systems notwendigen Kraft und dem gegenseitigen Orientierungszustand der Stäbchen. Damit ist erstmalig ein Weg gewiesen, wie man vom Mechanismus der Deformationsvorgänge

zur Kraft-Dehnungskurve hinübergelangen kann. In der Zwischenzeit haben allerdings unsere Erkenntnisse über den mizellaren Aufbau und den Deformationsmechanismus Wandlungen erfahren, die nicht ohne Rückwirkung auf die Zusammenhänge geblieben sind, wie sie Mark diskutierte. Diese neueren Erkenntnisse zwingen uns heute aus folgenden Gründen zu einer Modifikation der seinerzeitigen Mark'schen Überlegungen:

1. Die von ihm der Geometrie des Orientierungsvorganges zugrunde gelegte Formel von Eckling und Kratky wurde abgeleitet für stark gequollene Objekte und unter Voraussetzung voneinander völlig unabhängig drehbaren Stäbchen, welche in einem zähflüssigen Medium eingebettet liegen. Nach dieser Formel kommt eine einigermaßen gute Orientierung der Teilchen erst über etwa 1000 Proz. Dehnung zustande⁵⁾, während die Dehnbarkeit von Hydratzellulosefäden weit unterhalb diesem Wert bleibt und ihre Orientierung viel rascher mit dem Dehnungsgrad ansteigt. Wie wir heute wissen, trifft für die Hydratzellulose weder die Voraussetzung voneinander unabhängiger Teilchen⁶⁾, noch die betreffende Formel für den Orientierungsvorgang zu⁷⁾.

2. Die von Mark berechneten Kraft-Dehnungskurven sind konkav zur Dehnungsachse, während die experimentell erhaltenen Kurven gequollener isotroper Fäden konvex zur Dehnungsachse verlaufen. Ein gegen die Dehnungsachse konkaver Verlauf ist auch sehr unwahrscheinlich; er würde bedeuten, daß, wenn man die Zugkraft regelmäßig mit einem gleichen Betrag zunehmen läßt, die entsprechende Zunahme der Dehnung bis zuletzt immer größer würde. In Gegensatz dazu findet aber bekanntlich bei der Dehnung eine Orientierung der Teilchen und Hand in Hand damit eine zunehmende Verfestigung des Fadens statt. Schon aus diesem Grunde ist eine gegen die Kraftachse konkave Kurve zu erwarten.

Zwar können experimentelle KD.-Kurven⁸⁾ in ihrem Anfangsteil bis zum sogenannten „Yieldpoint“, namentlich bei trockenen Fäden, einen gegen die Kraftachse konvexen Abschnitt aufweisen, aber dieser Abschnitt entspricht, wie

¹⁾ XI. Mitteilung über Deformationsmechanismus und Feinstruktur der Hydratzellulose; IX. und X. Mitteilung Kolloid-Z. **88**, 68, 73 (1939).

²⁾ S. E. Sheppard und E. K. Carver, J. phys. Chem. **29**, 1244 (1925).

³⁾ H. Mark, Papierfabrikant **30**, 197 (1930); Rayon Record **1932**, 498; Trans. Faraday Soc. **29**, 6 (1933); Erg. Techn. Röntgenk. **4**, 75 (1934).

⁴⁾ K. Eckling und O. Kratky, Naturwiss. **18**, 461 (1930); vgl. O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).

⁵⁾ Vgl. I. und VIII. Mitteilung.

⁶⁾ O. Kratky, Kolloid-Z. **68**, 547 (1934); **70**, 14 (1935).

⁷⁾ II. und VIII. Mitteilung.

⁸⁾ Diese Abkürzung wird weiterhin für Kraft-Dehnungs-Kurven verwendet werden.

schon in der V. Mitteilung dargetan wurde, nicht dem Orientierungsvorgang, sondern einem ganz anderen einleitenden Vorgang (einer hauptsächlich elastischen Deformation). Zu dem erst nach dem Yieldpoint einsetzenden Orientierungsvorgang gehört immer ein gegen die Kraftachse konkaver Verlauf der KD.-Kurve.

Durch die grundlegenden Arbeiten Kratky's⁹⁾ und unsere eigenen Arbeiten sind über den Deformationsmechanismus der Faserstoffe und besonders über den mizellaren Bau der Hydratzellulose neue Vorstellungen gewonnen und in ihren Hauptzügen auch quantitativ begründet worden. Es scheint nun verlockend, auf dem Boden dieser Anschauungen erneut zu versuchen, einem annähernd quantitativen Verständnis der KD.-Beziehung näherzuerücken.

Bei der Kompliziertheit der betreffenden Gebilde und in Anbetracht der vielen im Deformationsmechanismus noch ungeklärten Punkte ist natürlich von vornherein nur eine rohe Annäherung zwischen den theoretischen und den experimentellen Ergebnissen zu erhoffen. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß eine solche aber tatsächlich erzielt werden kann.

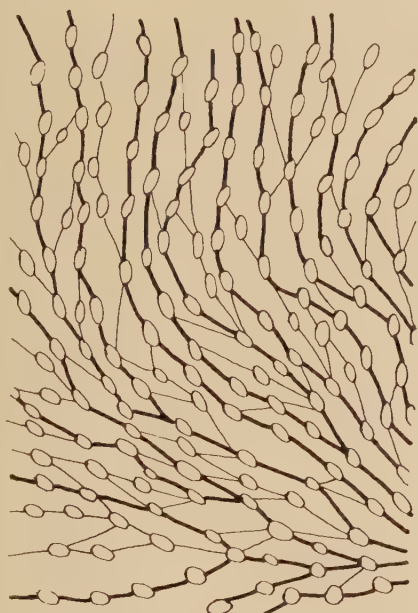


Fig. 1. Schema der mizellaren Struktur nach O. Kratky. Die (kristallinen) Mizelle sind durch Striche, die (amorphen) Verbindungsteile durch Ellipsen angedeutet. Durchgehende Ketten von Mizellen stark ausgezogen, querverbindende Mizellen schwach ausgezogen.

2. Die „Netzstruktur“ der Hydratzellulose.

Um einen Ansatz zur Berechnung des Kraft-Dehnungsverlaufs machen zu können, muß natürlich von einer bestimmten, möglichst klar umschriebenen Modellvorstellung des Feinbaues ausgegangen werden.

In früheren Arbeiten von Kratky, Hermans und Mitarbeitern wurde übereinstimmend geschlossen, daß gequollene und lufttrockene Hydratzellulosegele sich bei der Deformation so verhalten, als ob netzartige Strukturen darin vorlägen. Es konnte weiter gezeigt werden, daß der experimentell ermittelte Verlauf des Orientierungsvorganges als Funktion der Dehnung in quantitativ befriedigender Weise gedeutet werden kann mit Hilfe einer von Kratky entwickelten Modellvorstellung, die wir in der IV. Mitteilung als die „Kratky'sche Kette“ bezeichnet haben.

Die anschließend entwickelten Strukturvorstellungen kamen darauf hinaus, daß die „Mizellen“ (die anisodiametrischen kristallinen Teilchen) die starren Elemente des Netzmodelles und also die „Kanten“ des Netzes bzw. die „Glieder“ der Kette vertreten, während die denselben verbindenden und sich scharnierartig ver-

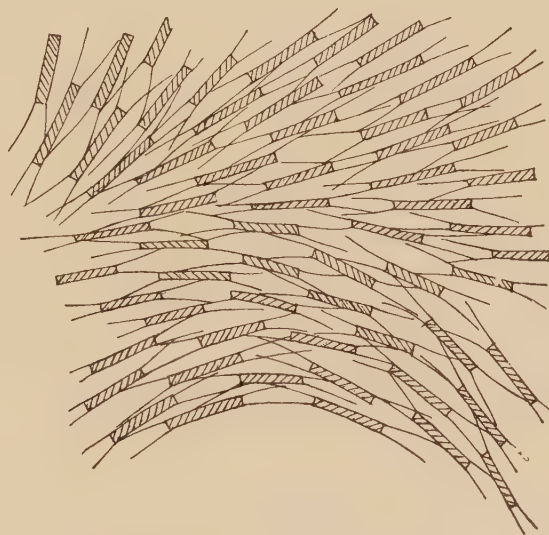


Fig. 2. Schema der mizellaren Struktur nach P. H. Hermans. Die kristallinen Bereiche (Mizelle) sind durch schraffierte Rechtecke dargestellt. Sie sind umgeben und miteinander verbunden durch amorphe Bereiche, welche gebildet werden von den aus den Mizellen hervortretenden Hauptvalenzkettenfransen, wovon deutlichheitshalber nur wenige gezeichnet worden sind und deren Verlauf nur angedeutet ist.

⁹⁾ Diese Arbeiten sind in der X. Mitteilung vollständig zitiert.

haltenden „Knotenpunkte“ des Netzes von den amorphen Anteilen, den nicht gittermäßig geordneten Hauptvalenzketten-Ausläufern, den „Mizellfransen“, gebildet werden¹⁰⁾. Letztere sind zugleich auch als die Träger der elastischen Eigenschaften erkannt worden.

Für das Strukturbild eines isotropen gequollenen Zellulosegels sind nun von Kratky¹¹⁾ und von mir¹²⁾ zwei etwas verschiedene schematische Darstellungen gegeben worden, die wir in Fig. 1 und 2 erneut abbilden.

Beide Vorstellungen enthalten die vorher erwähnten wesentlichen Anschauungselemente und werden außerdem auch dem Kratky'schen Prinzip einer „Ordnung in kleinsten Bereichen“ gerecht, dessen notwendige Voraussetzung früher schon dargetan wurde. Dennoch ist auf den ersten Blick ein ziemlich erheblicher Unterschied zwischen den beiden Bildern vorhanden. Bei genauerer Überlegung ergibt sich jedoch, daß die beiden Vorstellungen in fast allen wesentlichen Punkten auf das Gleiche hinauskommen, wie gleich gezeigt werden wird.

In den späteren Abschnitten dieser Arbeit werden wir uns jedoch auf die eigene Vorstellung (Fig. 2) stützen, die wir glauben vorziehen zu müssen, und zwar aus folgenden Gründen.

Kratky geht aus von der Vorstellung der „durchgehenden Hauptvalenzketten“, Molekülketten, welche mehrere kristalline Bereiche durchlaufen und dieselben untereinander verhängen¹³⁾. Er betrachtet dann das Netz als im wesentlichen aus durchgehenden Mizellketten mit „Querverbindungen“ der gleichen Art (in Fig. 1 schwach gezeichnet) aufgebaut und diskutiert die beiden Möglichkeiten, daß nur wenige oder daß viele Querverbindungen vorliegen.

Im ersten Falle hätte man ein „lockeres Netz“, im zweiten Falle ein „dichtes Netz“. Aus dem Verhalten der gequollenen Fäden bei der Deformation müßte dann auf das Vorhandensein lockerer Netze geschlossen werden (dichte Netze wären überhaupt nicht deformierbar!). Das Netz

sei also hauptsächlich aus unendlich langen, wenig verzweigten Mizellketten aufgebaut zu denken.

Da jede Kette bereits in sich die gesamte Lagenmannigfaltigkeit des Netzes enthält, ist der Anschluß beim mathematisch ausgearbeiteten Modell, die im Raume völlig willkürlich verlaufende Kette aus scharnierend miteinander verbundenen starren Gliedern, gegeben.

Wir möchten nun einwenden, daß in Fig. 1 die amorphen Verbindungsstellen der Mizellen wohl zu willkürlich beschränkt sind auf die beiden Enden der länglichen kristallinen Bezirke. Die aber zweifellos über ihrer ganzen Oberfläche vorhandenen Kohäsionskräfte kommen nicht zum Ausdruck. Die Lokalisierung des gegenseitigen Zusammenhanges der Teilchen auf die Teilchenenden ist eine wohl zu spezielle Annahme; es ist nicht einzusehen, warum er gerade nur hier in ausgezeichneter Weise zur Geltung kommen sollte. Zweifellos müssen auch seitliche Kohäsionskräfte zur Wirkung kommen, wie es besonders auch für den schwach gequollenen und à fortiori für den dicht gepackten, trocknen Zustand (vgl. IV. Mitteilung) einleuchtet. Diese seitlichen Kräfte wären nun ebenso viele „Querverbindungen“ im Netze. (Man darf sie im Bilde der Fig. 1 nicht vernachlässigen, da die dort angenommenen Längsverbindungen zwischen den Mizellen letzten Endes ebenfalls auf den gleichen seitlichen Kohäsionskräften beruhen.) Es bliebe dann aber von der Vorstellung des „lockeren Netzes“ nicht viel übrig.

Das Bild der Fig. 2 bleibt frei von diesem Einwand. Die kristallinen Bereiche sind hier allseitig umgeben und miteinander verbunden durch amorphe Bereiche. Es macht auch keinerlei Schwierigkeiten, sich die Entstehung einer solchen Struktur durch Zusammenlagerung von Fransenzellen bzw. von Fadenmolekülen (die sich dann evtl. nachher stellenweise gittermäßig ordnen) vorzustellen.

Diese Struktur ist dann aber allerdings als ein im obigen Sinne „dichtes Netz“ anzumerken und zur Begründung ihrer Deformierbarkeit müssen wir uns nun von dem trivialen „Netz“-Bilde und von der wohl zu engen Vorstellung fester, scharnierartiger Verbindungsstellen zwischen den Teilchen abwenden. Wir führen dazu ein ganz anderes, gleich weiter unten näher zu erläuterndes Prinzip in die Betrachtung ein.

Es ist das unbestreitbare, von obigen Einwänden unberührte und ausgezeichnete Verdienst Kratky's, daß er mit dem Bilde einer aus starren, beweglich miteinander verbundenen Gliedern

¹⁰⁾ Wir möchten bei dieser Gelegenheit bemerken, daß wir inzwischen einer Literaturstelle begegnet sind, aus der hervorgeht, daß ein ganz ähnliches Strukturbild schon im Jahre 1930 von V. Bayerl und K. Roos vorgeschlagen wurde: Die Kunstseide 18, 424 (1930).

¹¹⁾ O. Kratky, V. Mitteilung, Kolloid-Z. 84, 152 (1938); vgl. O. Kratky und H. Mark, Papierfabrikant 1938, 348.

¹²⁾ IV. Mitteilung, Kolloid-Z. 83, 76 (1938).

¹³⁾ Vgl. O. Kratky und H. Mark, Z. physik. Chem., Abt. B. 36, 129 (1937). Diese Vorstellung ist ursprünglich wohl in erster Linie aus Betrachtungen über den Aufbau natürlicher Fasern hervorgegangen.

zusammengesetzten Kette eine geeignete Modellvorstellung geschaffen hat, welche eine mathematische Behandlung erlaubt, und mit deren Hilfe die Orientierungsvorgänge bei der Deformation der mizellaren Netzstruktur sich in annähernder Übereinstimmung mit den Experimenten quantitativ erfassen und beschreiben lassen.

Wohl unter dem Eindrucke dieser bemerkenswerten Übereinstimmung ist Kratky dazu gekommen, sich in seinem Strukturilde solche Ketten möglichst materialisiert zu denken. Wir haben aber schon früher erläutert, daß das nach unseren Anschauungen schematisierte Strukturild (Fig. 2) sich bei der Deformation ebenfalls gemäß der Modellvorstellung der Kratky'schen Kette verhalten wird. Wir verweisen dafür auf die betreffende Arbeit (IV. Mitteilung), müssen aber die Grundlagen des damals aufgebauten Gedankenganges hier kurz erneut besprechen, mit Hinblick auf ihre Weiterentwicklung in der vorliegenden Arbeit.

Es wurde die Annahme gemacht, daß Verschiebungen benachbarter Mizellen relativ zueinander besonders schwierig erfolgen in der Richtung ihrer Längsachsen (die Richtung der Hauptvalenzketten) und noch am leichtesten möglich sind in den dazu senkrechten Richtungen. Wir haben dazu nicht etwa angenommen, daß die seitlichen Kohäsionskräfte besonders schwach seien (was ja mit allen sonstigen theoretischen Anschauungen strittig wäre), sondern versucht, das Prinzip voranzustellen, daß sie in dieser Richtung leichter progressiv und daher mit kleineren äußeren Kräften überwunden werden können, etwa in der gleichen Weise, wie man zwei mit irgendeinem Klebemittel frisch aufeinander geleimte Blätter Papier durch Auseinanderziehen in einer Richtung senkrecht zur Papierebene viel leichter wieder voneinander entfernen kann als durch das Ausüben eines Zuges in der Richtung dieser Ebene (vgl. IV. Mitteilung).

Es ist ja bekannt, daß gut orientierte Fäden und Filme, bei deren Dehnung also überhaupt fast nur noch eine relative Verschiebung der Mizellen in der Richtung ihrer Längsachsen stattfinden kann, in der Richtung der Orientierung schwer deformierbar sind und eine hohe Festigkeit neben geringer Dehnbarkeit aufweisen. Bekanntlich weisen aber solche Objekte in der Richtung senkrecht zur Orientierungsachse gerade eine viel geringere Festigkeit auf¹⁴). Diese Überlegung ver-

stärkt nun umgekehrt wieder das Zutrauen zu den hypothetischen Betrachtungen, auf die die soeben genannten Grundannahmen gestützt worden sind. Das Prinzip der progressiven Überwindung der Kohäsionskräfte hebt den auf den ersten Blick hin paradoxen Charakter der Annahme auf, daß Verschiebungen gerade in der Richtung der vorherrschenden seitlichen Kohäsionskräfte am leichtesten, d. h. mit geringstem äußerem Kraftaufwand erfolgen*).

Wenn nun aber die Mizellen in ihrer Längsrichtung schwer relativ zueinander verschiebbar sind, sind sie also in gewissem Sinne in dieser Richtung mechanisch besonders fest miteinander verbunden. Rein mechanisch betrachtet ist das aber äquivalent mit der Kratky'schen Vorstellung „durchgehender Längsverbindungen“. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet kann man ein isotropes Gel mit Ordnung in kleinsten Bereichen als eine Sammlung vieler, dicht miteinander verknäuelter liegender Kratky'scher Ketten auffassen, die sich immer als ein im Sinne Kratky's „lockeres Netz“ verhalten wird.

In diesem Sinne kommen wir also ebenfalls zu einem Anschluß beim Kettenmodell. Wir brauchen aber keine besondere „Querverbindungen“ zu diskutieren. Diese sind ja immer und überall da, aber ihrer Natur nach, progressiven Deformationen gegenüber, auch immer viel schwächer als die „Längsverbindungen“.

3. Die Vorgänge bei der Dehnung. Ansatz zur Kraftfunktion.

Die Deformation setzt sich, wie früher dargestellt wurde, immer zusammen aus einem elastischen Anteil, den wir vorläufig reversiblen Konfigurationsveränderungen in den amorphen Bereichen zugeschrieben haben, und aus einem nicht elastischen Anteil, der Strukturveränderungen im Sinne einer bleibenden Orientierung in der Zugrichtung entspricht. Wir wollen hier in erster Annäherung die ersteren beiseite lassen und uns nur den letzteren, der plastischen Deformation entsprechenden, zuwenden. Die Theorie der plastischen Verformung fester Körper ist immer noch ein schwieriges und leider keineswegs geklärtes Kapitel der Mechanik. Wir wollen es auch

Querfestigkeit auch messen siehe z. B.: G. van Iterson jr., *Trans. Faraday Soc.* **29**, 11 (1933); H. Ebbinge, *Chem. Weekbl.* **29**, 167 (1932)].

*) Anmerkung bei der Korrektur: Herrn Prof. P. Thiessen, Berlin-Dahlem, verdanken wir die Bemerkung, daß diese Sachlage allgemein auch in ähnlicher Weise begründet werden kann wie das Vorkommen bevorzugter Spaltflächen bei den Kristallen.

¹⁴) Es gibt sich dies z. B. bisweilen zu erkennen durch eine besonders leichte Aufsplittbarkeit in Fibrillen. Bei Filmen läßt sich die viel niedrigere

nicht wagen, in dem hier vorliegenden Fall dafür eine strenge spezielle Lösung zu suchen¹⁵⁾.

Betrachtet man aber die erhebliche Veränderung der äußeren Gestalt eines Fadens während einer ausgiebigen Dehnung, dann ist es klar, daß die Verformung nicht denkbar ist, ohne daß eine ebenso erhebliche Veränderung in der gegenseitigen Lage der den Faden aufbauenden Teilchen erfolgt sei. Halten wir nun fest an der vorher begründeten Vorstellung, daß gegenseitige relative Lageveränderungen der Mizellen in der Richtung ihrer Achsen ganz besonders schwer, in der dazu senkrechten Richtung dagegen verhältnismäßig leicht erfolgen, dann kommt man zu der Annahme, daß beim Dehnen eines isotropen Gels die relative Lageveränderung der Mizellen damit beginnt, daß sie unter der Wirkung des Zugtensors in der Richtung senkrecht zu ihren Teilchenachsen auseinanderweichen. Gleich darauf kann dann eine Veränderung der Teilchenorientierung im Sinne einer Drehung nach der Zugrichtung hin stattfinden.

Wir wollen nun annehmen, daß der erste Vorgang des Auseinanderweichens jeweils die Zugkraft bestimmt, welche für das Zustandekommen der nächsten infinitesimalen Dehnung erforderlich ist.

Nach dem Beispiel der VIII. Mitteilung wollen wir nun in dem betrachteten Gel ein Koordinatensystem mit der X -Achse in der Dehnungsrichtung (Fadenachse) legen und das Gel in unendlich kleine kubische Volumenelemente mit der Kantenlänge dx zerteilen (siehe Fig. 3).

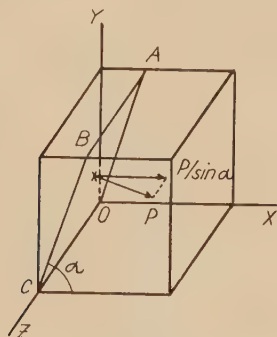


Fig. 3

¹⁵⁾ Die Aufgabe wäre, das Verhalten eines Kontinuums zu untersuchen, dessen infinitesimale Volumenelemente die Eigenschaft haben, in zwei zueinander senkrechten Richtungen Gleitflächen aufzuweisen, das aber zugleich so gebaut ist, daß die Normale zu diesen Richtungen ursprünglich eine isotrope Lagenverteilung hat. Diese Aufgabe, welche wahrscheinlich zu einer Verfeinerung der bisherigen Deformationstheorie führen könnte, sei aber der Zukunft vorbehalten.

Sei die mizellare Orientierungsrichtung in einem bestimmten Volumelement mit Bezug auf die X -Achse α , so gibt es irgendwo in dem Kubus eine Fläche $OABC$ unter dem Winkel α mit X , welche eine Trennungsfläche zwischen zwei durch Kohäsionskräfte miteinander verklebten Teilchen darstellt. (Es macht für die weitere Rechnung keinen Unterschied, ob eine oder mehrere solcher Trennungsflächen in dem Raumteil vorhanden sind.)

Es sei pro Flächeneinheit die Kraft, welche aufzuwenden ist, um zwei Teilchen senkrecht zur Richtung ihrer Orientierung gerade auseinander zu ziehen, gleich p . Da die Fläche $OABC = dx^2/\sin \alpha$, wird die Kraft, welche die Trennung über diese Fläche bewirken kann: $P = p \cdot dx^2/\sin \alpha$. Die Kraft, welche dann in der X -Richtung aufzuwenden ist, um diese Komponente senkrecht zu $OABC$ zu liefern, ist also $P/\sin \alpha = p \cdot dx^2/\sin^2 \alpha$, oder pro Flächeneinheit mit Bezug auf den YX -Querschnitt:

$$P_x = \frac{p}{\sin^2 \alpha}. \quad (1)$$

Als nächsten Schritt wollen wir die Annahme machen, daß die gesamte Zugkraft K ebenfalls durch den Ausdruck (1) gegeben wird, indem nun aber für α der mittlere Orientierungswinkel α_m sämtlicher Teilchen substituiert wird, also durch:

$$K = \frac{p}{\sin^2 \alpha_m}. \quad (1a)$$

α_m soll dabei so definiert werden, wie es in der IX. Mitteilung ausgearbeitet wurde¹⁶⁾.

Mangels Kenntnis über die Größe des Wertes von p ist es natürlich aussichtslos, mit Hilfe von (1a) einen Absolutwert der Zugkraft K zu

¹⁶⁾ Kolloid-Z. 88, 68 (1939). Es sei hier noch bemerkt, daß für K genau derselbe Ausdruck gefunden wird, wenn man die ebenfalls diskutierbare Annahme macht, daß die Kraft in jedem Augenblick nur bestimmt wird von dem Widerstand gegen den hier zugrunde gelegten Aufspaltungsvorgang derjenigen Bereiche, welche die maximal vorhandene Orientierung α_g aufweisen (Bereiche im „Grenzwinkel“), bei denen der Orientierungsvorgang dann jeweils einsetzen würde, weil er gerade hier am leichtesten erfolgt. Die Formel wird dann $K = p/\sin^2 \alpha_g$. Die numerische Auswertung der KD-Kurve gibt dann aber praktisch dieselben Zahlen wie nach dem Ansatz (1a).

Weiter ist zu bemerken, daß die hier erfolgte Beziehung der Kraftfunktion auf einen mittleren Orientierungswinkel erst gewählt wurde nach gründlicher Überlegung und Ablehnung anderer Wege. So hat es sich z. B. gezeigt, daß die zunächst auf der Hand liegende Summierung des Ansatzes (1) durch Integration über alle vorhandenen Orientierungen zu einem unbrauchbaren Resultat führt, da dann alle Kräfte unendlich groß werden und der weiter unten einzuführende Ausdruck K/K_0 somit unbestimmt bliebe.

ermitteln. Sei nun aber der Anfangswert der Zugkraft beim isotropen Faden K_0 und der (aus der Rechnung bekannte) mittlere Orientierungswinkel im isotropen Zustand α_M , dann ergibt sich mit Hilfe von (1a):

$$\frac{K}{K_0} = \frac{\sin^2 \alpha_M}{\sin^2 \alpha_m} \quad (2)$$

Mittels dieser Formel kann berechnet werden, wie die Zugkraft K ansteigen soll, wenn K_0 aus dem Experiment und α_m aus der Deformationstheorie bekannt ist oder aus anderen experimentellen Daten, wie z. B. aus der Quellungsanisotropie, entnommen werden kann.

4. Die theoretische Kraftfunktion für das Kratky'sche Kettenmodell.

Die im vorigen Abschnitt abgeleitete allgemeine Kraftfunktion (2) soll nun hier auf das Deformationsmodell der „Kratky'schen Kette“ angewandt werden, das sowohl nach der Röntgenuntersuchung als auch nach der Methode der Quellungsanisotropie für isotrope Zellulosefäden bei nicht zu hohen Dehnungsgraden annähernd zutrifft und uns jedenfalls eine rationelle Methode in die Hand gibt, um den Orientierungszustand gedehnter Fäden mit Hilfe eines Dehnungsparameters zu beschreiben.

Wir wollen uns dabei auf die Formeln des „Sinansatzes“⁽¹⁷⁾ beschränken. Nach der IX. Mitteilung ist $\sin^2 \alpha_m$ (für den isotropen Körper) = $\frac{2}{3}$.

Es ist daher nach (2):

$$\frac{K}{K_0} = \frac{2}{3 \sin^2 \alpha_m} \quad (2a)$$

Ebenfalls nach der IX. Mitteilung ist:

$$\sin^2 \alpha_m = I = \int_0^{\alpha_g} (J_a : J_0) \sin^3 \alpha d\alpha, \quad (3)$$

indem

$$\frac{J_a}{J_0} = \frac{e^{2\tau} \left(1 + \operatorname{tg}^2 \frac{1}{2} \alpha\right)^2}{\left(1 + e^{2\tau} \operatorname{tg}^2 \frac{1}{2} \alpha\right)^2}$$

(Hier ist τ bekanntlich ein als Hilfsvariable eingeführter Zeitfaktor.)

Die Lösung des Integrales I wurde schon in der VIII. Mitteilung

gegeben. Es geht damit schließlich (2a) über in:

$$\frac{K}{K_0} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\sinh^3 \tau}{\sinh \tau + e^{-\tau} + 2 \cosh \tau (\ln \sinh \tau - \tau)} \quad (4)$$

Die Verknüpfung der Größe τ mit dem Dehnungsgrad v ergibt sich (nach der VIII. Mitteilung) zu:

$$v = (\sinh 2\tau + 2\tau + 2 \ln \cosh \tau) \cdot \sinh^{-2} \tau. \quad (5)$$

Für die numerische Auswertung von $\frac{K}{K_0}$ als Funktion von v wurde von früheren Rechnungen Gebrauch gemacht, indem für jedes v der zugehörige Wert von α_m aus der Kurve A der Fig. 5, IX. Mitteilung, abgelesen und in (2a) eingesetzt wurde.

Das Ergebnis ist in Tabelle I und Fig. 4 wiedergegeben worden. Es wurde in die Fig. 4 zunächst K_0 willkürlich gleich 1 gesetzt.

Tabelle I. Theoretische Beziehung zwischen Kraftverlauf (K/K_0) und Dehnungsgrad v .

v	K/K_0	v	K/K_0
1	1	1,85	4,849
1,2	1,228	1,9	7,434
1,4	1,498	1,92	9,486
1,6	2,055	1,95	14,03
1,7	2,600	1,975	29,01
1,8	3,830	2,0	∞

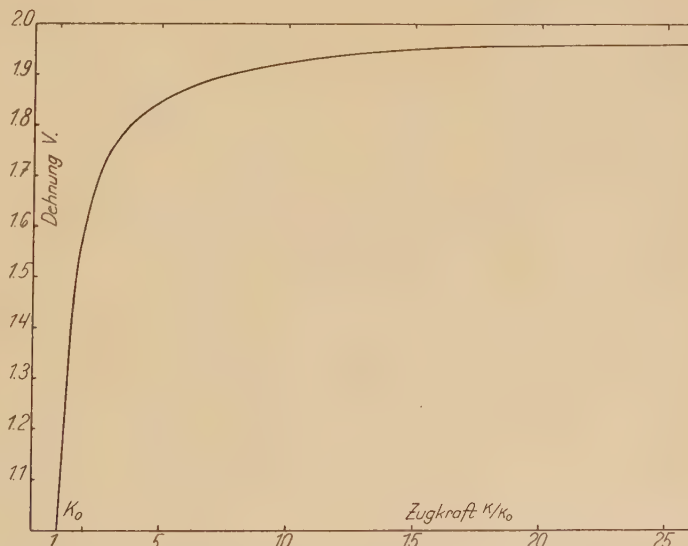


Fig. 4. Theoretischer Verlauf der Kraftfunktion K/K_0 als Funktion der Dehnung nach den Formeln (5) und (6). (Der Anfangswert K_0 ist willkürlich gleich 1 gesetzt.)

¹⁷⁾ Siehe O. Kratky, Kolloid-Z. 84, 149 (1938) und unsere VIII., IX. und X. Mitteilung, Kolloid-Z. 87, 296; 88, 68, 73 (1939).

5. Qualitativer Vergleich der theoretischen Kraft-Dehnungskurve mit den experimentellen Ergebnissen.

In der der V. Mitteilung¹⁸⁾ entnommenen Fig. 5 bilden wir experimentelle *KD*-Kurven gequollener und trockner isotroper Zellulosefäden ab.

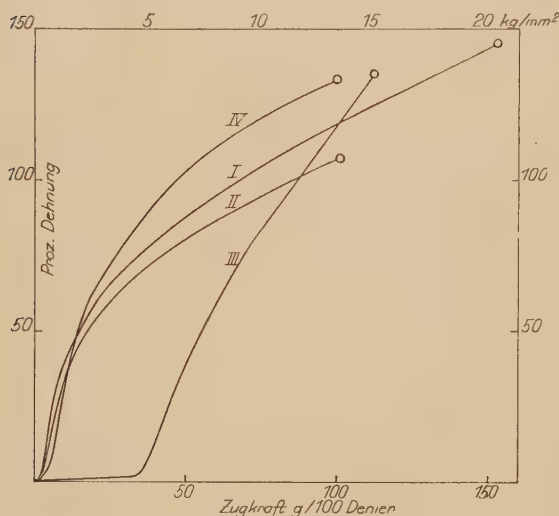


Fig. 5. *KD*-Kurven isotroper Zellulosefäden. I Frische Xanthogenatfäden ($q = 11$); II frische Zellulosefäden ($q = 5,5$); III lufttrockne Zellulosefäden ($q = 1$); IV in Wasser wiedergequollene Zellulosefäden ($q = 2,1$) (q = Quellungsgrad).

Es zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung mit der in Fig. 4 dargestellten theoretischen *KD*-Kurve schon darin, daß die Kurven tatsächlich konkav zur Kraftachse verlaufen.

Am klarsten zeigen dies die Kurven der gequollenen Fäden, aber auch die Kurve III des luftgetrockneten Fadens ist in ihrem zweiten Abschnitt konkav zur Kraftachse. Ihr erster Abschnitt, vor dem hier stark ausgeprägten „Yieldpoint“, entspricht (siehe dazu die V. Mitteilung) einem anderen Mechanismus. (Die geringe Dehnung im Yieldpoint ist auch fast ganz reversibel.) Erst nach dem Yieldpoint fängt die, mit einer Orientierungszunahme verbundene, plastische Verformung an.

Auch die Kurven der gequollenen Fäden zeigen (wie ebenfalls in der V. Mitteilung schon beschrieben wurde) einen ähnlichen, hier aber viel weniger ausgeprägten und beim Maßstabe der Fig. 5 noch eben erkennbaren Abschnitt.

Wie am Schluß des dritten Abschnittes dieser Arbeit schon erwähnt wurde, kann der Verlauf der absoluten Zugkraft K als Funktion der Dehnung

nach der allgemeinen Formel (2a) und der speziellen Formel (4) nur dann berechnet werden, wenn der Anfangswert der Kraft K_0 bekannt ist. Als dieser Anfangswert kann nun im Sinne unserer ganzen Darstellung der Kraftwert beim Yieldpoint genommen werden, wo ja die betrachtete plastische Verformung einsetzt¹⁹⁾.

6. Quantitative Prüfung der Zugkrafttheorie.

Bevor wir nun zu einem quantitativen Vergleich zwischen Theorie und Experiment weiter-schreiten, muß folgendes berücksichtigt werden:

Die Theorie des Kettenmodelles läßt einen Dehnungsgrad von maximal $v = 2$ zu, bei dem ideale Orientierung und eine unendlich große Kraft erreicht wird. Kurz unterhalb $v = 2$ ist K/K_0 außerordentlich empfindlich für kleine Variationen in v . Die experimentellen Objekte lassen sich nun aber bis über $v = 2$ dehnen, und es scheint dann also hoffnungslos, irgendwie sinnvolle quantitative Vergleiche von experimentellen und theoretischen Werten mit dem Dehnungsgrad als Parameter zu versuchen. Es wurde nun in der VIII. Mitteilung (siehe dort Fig. 5) gezeigt, daß die tatsächliche Orientierung, nach der Quellungsanisotropie Q beurteilt, oberhalb von etwa $v = 1,8$ erheblich hinter der theoretischen zurückbleibt. Es wurde dies der Überlagerung eines anderen Deformationsvorgangs (Ableiten der Teilchen) über den hier theoretisch postulierten Drehungsmechanismus zugeschrieben.

Es heißt dies, daß der experimentelle Dehnungsgrad eine zusammengesetzte Größe ist, die für eine quantitative Prüfung der Theorie ungeeignet ist, zumal er außerdem bei gequollenen und bei trockenen Fäden — wie ebenfalls in der VIII. Mitteilung dargetan wurde — eine verschiedene Bedeutung hat. Um uns von ihm freizumachen, wollen wir die plausiblen Annahmen¹⁹⁾ machen, daß

1. die Zugkraftsfunktion K/K_0 tatsächlich, gemäß der in dieser Arbeit entwickelten Theorie, in erster Linie von dem Orientierungszustand im Faden bestimmt wird.

2. die Quellungsanisotropie Q ein brauchbares Maß für den jeweils vorhandenen Orientierungszustand darstellt und mit ihm nach den früher dafür abgeleiteten Formeln in Beziehung steht.

Die Theorie ergibt nun leicht eine einfache Beziehung zwischen der Kraftfunktion K/K_0 und der Quellungsanisotropie Q :

¹⁹⁾ Für eine nähere Begründung siehe V. Mitteilung, Kolloid-Z. 86, 107 (1939).

¹⁸⁾ Kolloid-Z. 86, 107 (1939).

Nach der VIII. Mitteilung [Formel (5)] ist nämlich:

$$Q = \frac{1}{I} - \frac{1}{2}.$$

Unter Berücksichtigung von (2a) und (3) ergibt sich dann:

$$\frac{K}{K_0} = \frac{2}{3} \left(Q + \frac{1}{2} \right). \quad (6)$$

Es müßte daher möglich sein, aus dem Anfangswert der Zugkraft für den isotropen Faden und der Quellungsanisotropie des orientierten Fadens die Kraft K zu berechnen.

Schließlich liefert die Theorie auch noch eine einfache Beziehung zwischen Eigendoppelbrechung und Kraftfunktion. Es ist nämlich (IX. Mitteilung):

$$f = 1 - \frac{3}{2} I \text{ und also: } \frac{K}{K_0} = \frac{1}{1-f}, \quad (7)$$

wo $f = \frac{I}{I_0}$ das Verhältnis zwischen der beobachteten Doppelbrechung und der Doppelbrechung des ideal orientierten Fadens darstellt.

Bringt man die Formel (6) oder (7) in Anwendung, dann ist man (vgl. IX. Mitteilung) unabhängig von dem speziellen Modell der Kratky'schen Kette.

Indem wir nun in der Art vorgehen, daß wir zu jedem experimentellen Dehnungsgrad zunächst den beobachteten Wert der Quellungsanisotropie aufsuchen und nach Formel (6) den zugehörigen theoretischen Wert K/K_0 berechnen, ist durch Vergleich mit dem beobachteten Kraftwert eine quantitative Prüfung der Theorie, unabhängig von der Annahme eines bestimmten Deformationsmodells möglich. Der Anfangswert der Kraft K_0 ist dabei ebenfalls dem Experiment zu entnehmen.

Im Falle der trocknen Fäden kann dieser Wert ziemlich scharf direkt aus der experimentellen KD -Kurve abgeleitet werden. Es wurden dazu aus den in genügend engen Intervallen bekannten und genügend genauen Originalbeobachtungen von Punkt zu Punkt die $\frac{dK}{dv}$ -Werte berechnet und gegen K graphisch aufgetragen. Die Kurve zeigt ein Minimum ($\frac{d^2K}{dv^2} = 0$) bei dem K -Wert, der dem Wendepunkt in der KD -Kurve entspricht und den wir als den K -Wert des Yieldpoints betrachten. K_0 ergibt sich so gut reproduzierbar gleich 37 g/100 Denier (5,0 kg/mm²) bezogen auf den wirklichen Querschnitt.

Bei den gequollenen Fäden wurde dasselbe Verfahren für die Bestimmung von K_0 versucht. Es stellt sich hier jedoch leider heraus, daß die

Genauigkeit der Beobachtungen nicht dazu ausreicht, um einen einigermaßen sicheren K_0 -Wert festzulegen. Es ist aber in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie, daß der Yieldpoint der gequollenen Fäden viel niedriger liegen muß als bei trocknen, da für jene der Wert p in der Formel (1a) natürlich viel kleiner sein wird als für diese.

Bei den gequollenen Fäden kann nun aber ein Vergleich mit der Theorie in der Weise erfolgen, daß man einen bestimmten Punkt der theoretischen und der experimentellen Kurve von vornherein zusammenfallen läßt und dann untersucht, inwiefern auch die übrigen Punkte zusammenfallen. Auch der Yieldpoint läßt sich dann durch Rechnung bestimmen.

Wir wenden uns zuerst den gequollenen Fäden zu und verwenden die uns aus der V. Mitteilung zur Verfügung stehenden sehr präzisen und reproduzierbaren Beobachtungen über den Verlauf der Kraftdehnungskurven in Verbindung mit den ebenfalls bekannten experimentellen Werten der Quellungsanisotropie Q .

Das Ergebnis des Verfahrens zeigten:

Tabelle II A und Fig. 6 A für Xanthogenatfäden vom Quellungsgrad $q = 11$ (Q -Werte aus VIII. Mitteilung, Tabelle V).

Tabelle II B und Fig. 6 B für Zellulosefäden vom Quellungsgrad $q = 5,4$ (Q -Werte aus VIII. Mitteilung, Tabelle VI).

Tabelle II A und B. Vergleich der theoretischen und experimentellen Kraftfunktion. A für gequollene Xanthogenatfäden ($q = 11$), B für gequollene Zellulosefäden ($q = 5,4$). (Kraftwerte in g/100 Denier auf wirklichen Querschnitt.)

Beobachtete Größen			K/K_0 beob.	K/K_0 berechn. nach (6)
Dehnung v	Zugkraft K	Quellungs anisotrop.		
A. 1,05	1,9	1,9	2	1,6
1,24	(5,8)	7,4	(5,3)	(5,3)
1,38	9,7	14,5	8,2	10
1,66	25,4	37	23,6	25
1,74	32,8	40	30,0	27
B. 1,08	3,6	1,58	1,42	1,39
1,27	7,8	4,5	3,08	3,34
1,42	(13,0)	7,1	(5,1)	(5,1)
1,49	16,7	8,3	6,58	5,87
1,56	21,7	10,9	8,53	7,6
1,58	22,7	11,2	8,95	7,8

Die zwischen Klammern gesetzten Zahlen sind diejenigen, bei denen Koinzidenz zwischen theoretischer und experimenteller Kurve vorausgesetzt wurde (siehe oben). Es berechnet sich daraus als K_0 -Wert (Yieldpointskraft) für Ta-

belle II A: 1,09 g/100 Denier und für Tabelle II B: 2,54 g/100 Denier.

In den Fig. 6 a und b sind die experimentel-

len *KD*-Kurven ausgezogen, die berechneten Punkte durch Kreise und der Koinzidenzpunkt durch ein Kreuz markiert.

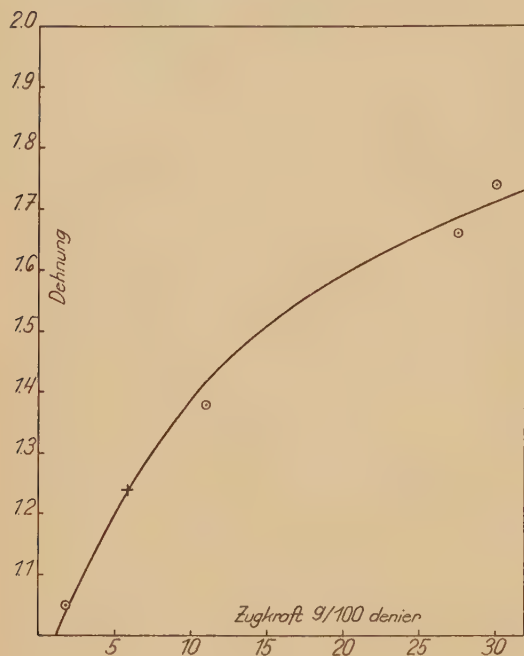


Fig. 6a.

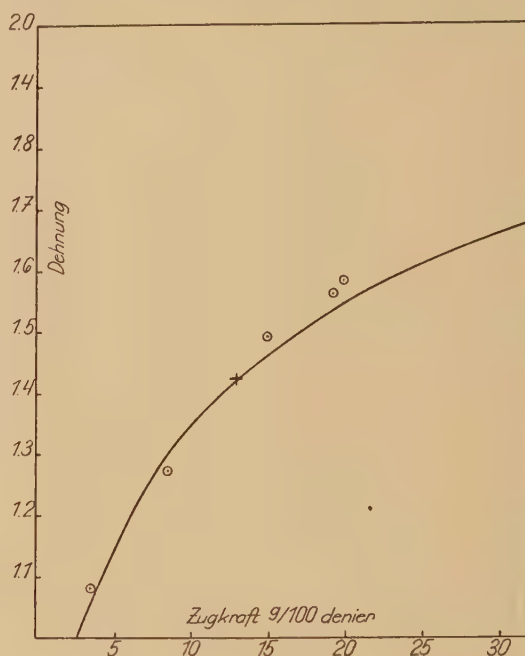


Fig. 6b.

Kraftdehnungskurven für a) gequollene Xanthogenatfäden und b) gequollene Zellulosefäden. Experimentelle Kurven ausgezogen, die aus der Quellungsanisotropie berechneten Punkte durch Kreise markiert.

Es ergibt sich eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Bei den höheren, in Tabelle II und in Fig. 6 nicht mehr berücksichtigten Dehnungsgraden sind zwar die

experimentellen Kurven noch weiter bekannt, konnten aber die berechneten Punkte nicht weiter verfolgt werden, weil hier die entsprechenden Quellungsanisotropiewerte sehr groß und ungenau werden und daher nicht mehr gemessen werden konnten. (Der Vergleich mit den polarisationsoptischen Daten, die sich evtl. viel weiter experimentell verfolgen ließen, sei künftigen Untersuchungen vorbehalten.)

Tabelle III und Fig. 7 zeigen das Ergebnis des gleichen Verfahrens für in lufttrocknem Zustande gedehnte Fäden. Hier wurde der beobachtete Yieldpunkt als Koinzidenzpunkt gewählt.

Die Übereinstimmung ist hier viel schlechter, da die beobachteten Zugkraftwerte immer weiter hinter den theoretischen zurückbleiben.

Vielleicht darf man das mit dem Umstand in Verbindung bringen, daß, wie früher (III. Mitteilung) gefunden wurde, bei der Dehnung im trockenen Zustande in immer steigendem Maße

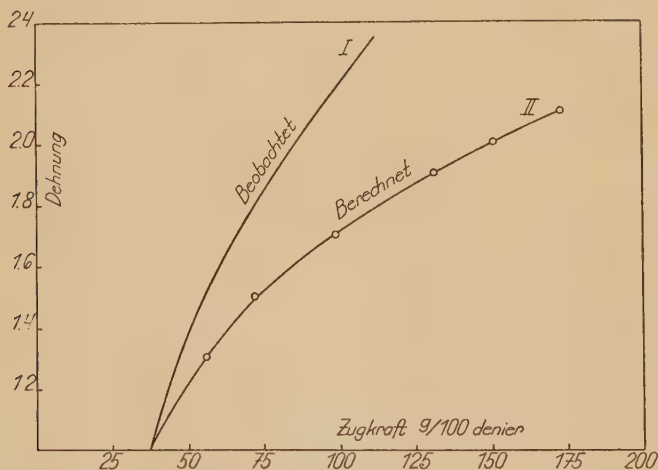


Fig. 7. Kraftdehnungskurve lufttrockener isotroper Zellulosefäden; I experimentelle Kurve, II theoretische, aus beobachteten Werten der Quellungsanisotropie berechnete Kurve.

Tabelle III. Vergleich der theoretischen und der experimentellen Kraftfunktion für lufttrockene isotrope Fäden. K_0 (beobachtete Yieldpoints-kraft) = 37 g/100 Denier (5 kg/mm²).

Dehnung v	Beobachtete Größen		K/K_0 beob.	K/K_0 berechn.
	Zugkraft K	Quellungs anisotrop. Q		
1,0	37,0	—	—	—
1,30	46,6	1,8	1,26	1,53
1,50	55,6	2,4	1,50	1,94
1,70	66,3	3,5	1,79	2,67
1,90	79,1	4,8	2,14	3,53
2,00	86,4	5,6	2,34	4,07
2,10	93,6	6,5	2,53	4,67

Querrisse im Faden auftreten, die sich durch eine zunehmende weiße Trübung des ursprünglich klardurchsichtigen Fadens zu erkennen geben und die auch eine Schwächung der Struktur hervorrufen dürften. Der trockene Faden hat auch eine relativ niedrige Bruchfestigkeit und der Bruch erfolgt schon bei verhältnismäßig niedriger Orientierung ($Q = 8$ bis 9).

7. Theoretische Abschätzung der Yieldpointskraft für trockene Fäden.

Eine gewisse Kontrolle der in dieser Arbeit der Berechnung der Kraftfunktion zugrunde gelegten Vorstellungen ist schließlich noch möglich, indem eine größenordnungsmäßige theoretische Berechnung des Yieldpoints für trockene Fäden möglich scheint.

Nach Formel (1a), Abschnitt 3, ist

$$K_0 \sin^2 \alpha_M = p.$$

Da $K_0 = 5 \text{ kg/mm}^2 = 4,9 \cdot 10^8 \text{ dynes/cm}^2$ und für den isotropen Zustand $\alpha_M = 54^\circ 44'$, berechnet sich p zu $3,3 \cdot 10^8 \text{ dynes/cm}^2$. Es ist p definitionsgemäß die Kraft pro cm², welche angewendet werden muß, um zwei durch Kohäsionskräfte miteinander verklebte Mizellen in der Richtung senkrecht zu ihrer Orientierung gerade auseinander zu ziehen.

Aus Angaben in einer theoretischen Arbeit von de Boer²⁰⁾ läßt sich die Größenordnung der Kraft abschätzen, welche notwendig ist, um zwei in Gitterverband liegende Zelluloseketten in der Richtung senkrecht zur Ringfläche der Glukosegruppen voneinander zu trennen. Diese Kraft ist nach de Boer pro „center of attraction“ in der Größenordnung von 10^{-6} dyne. Da die Fläche

einer Zellobiosegruppe nach den Röntgenergebnissen etwa $90 \text{ \AA}^2$ beträgt und zwei solche Gruppen durch etwa 14 solcher „Attraktionszentren“ verbunden sind²¹⁾, ist die Trennungskraft auf $14 \cdot 10^{-6}/90 \text{ dyne/\AA}^2$ oder $16 \cdot 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ zu schätzen. Dieser Wert ist etwa fünfmal größer, als er aus dem Yieldpoint des isotropen Fadens berechnet wurde. Es ist dies wenigstens kein unsinniges Resultat in Anbetracht des Umstandes, daß an der Trennungsfläche zweier Mizellen kein idealer Gitterverband anzunehmen ist und die wirkliche Kraft außerdem noch weiter erniedrigt wird, wenn das zugrunde gelegte Prinzip einer progressiven Aufhebung der Kohäsionskräfte bei den Deformationsverschiebungen Geltung hat.

Zusammenfassung.

An Hand der Ergebnisse früherer Arbeiten wird der mutmaßliche mizellare Feinbau der Hydratzellulose weiter diskutiert.

Es wird mit Hilfe eines vom Autor vorgeschlagenen Aufbauschemas, das mit einem ähnlichen von O. Kratky entwickelten in allen wesentlichen Punkten fast identisch ist, eine Theorie des Deformationsvorganges entwickelt an Hand der wahrscheinlichen Annahme, daß eine gegenseitige Verschiebung der länglichen Elementarteilchen (Mizelle, Fadenmoleküle) in der Richtung ihrer Längsachse ganz besonders schwer, dagegen in einer dazu senkrechten Richtung, infolge des schon früher von dem Autor vorgeschlagenen Prinzipes der progressiven Aufhebung der Kohäsionskräfte, relativ leicht erfolgen kann.

An Hand dieser Theorie wird eine Beziehung zwischen der zur Dehnung erforderlichen Zugkraft und dem Orientierungszustand abgeleitet.

In Verbindung mit der schon von Kratky mathematisch ausgearbeiteten Beziehung zwischen Dehnungsgrad und Orientierungszustand für das (bei Hydratzellulosegelegen nach früheren Arbeiten annähernd zutreffende) Deformationsmodell der „Kratky'schen Kette“, wird zunächst eine Kraftdehnungskurve berechnet, die mit den für isotrope Zellulosefäden experimentell gefundenen qualitativ übereinstimmt.

Die Theorie liefert ebenfalls eine einfache Beziehung zwischen der Kraftfunktion einerseits

²⁰⁾ J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. 1935, 28 und 29.

²¹⁾ Es wurde dabei angenommen, daß in zwei einander gegenüberliegenden Zellobioseresten 14 Paare von Attraktionszentren einander im Abstand von etwa $5 \text{ \AA}$ gegenüberliegen. Gezählt als solche wurden die CH_2 -, $-\text{CH}-$, $-\text{OH}-$ und $-\text{O}-$ Gruppen.

und dem der Beobachtung direkt zugänglichen Wert der Quellungsanisotropie anderseits. Diese Beziehung erlaubt daher eine quantitative experimentelle Prüfung der Theorie unabhängig von jeglicher Annahme eines speziellen Deformationsmechanismus.

Die Durchführung dieser quantitativen Prüfung gibt bei gequollenen Fäden eine gute, bei

trockenen Fäden eine weniger gute Übereinstimmung mit der Theorie.

* * *

Der Autor ist dem „Hoogewerff-Fonds“ für die Unterstützung dieser Arbeit und den Herren J. de Booy und P. Platzek für wertvolle Mitarbeit zu wärmstem Dank verpflichtet.

Aus dem Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka (Japan).

Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen.

VI. Mitteilung: Über den Einfluß von Ultraschall auf das Drehungsvermögen von hochmolekularen Substanzen kolloider Natur.

2. Versuche an Tanninlösungen.¹⁾

Von Naoyasu Sata (Osaka, Japan).

(Eingegangen am 17. Juni 1939)

Einleitung.

Das Tannin ist eine hochmolekulare Substanz, welche bekanntlich in Lösungen optisch aktiv ist und sich je nach den Versuchsbedingungen²⁾ wie molekular gelöst bzw. kolloiddispers verhält. E. Fischer und K. Freudenberg³⁾ haben seine Konstitution aus Glukose und Gallussäure bestätigt. Eine umfangreiche kolloidwissenschaftliche Untersuchung über Tannin wurde von M. Navassart⁴⁾ durchgeführt. Nunmehr haben wir es zum Gegenstand einer Untersuchung der USW.⁵⁾-Wirkung gemacht.

Versuche in wässriger Lösung.

Als Versuchsmaterial dient das E. Merck'sche Präparat „Gerbsäure (Tannin) reinst, sehr leicht,

klarlöslich“. Es stellt ein amorphes, fast weißes Pulver dar, welches sich in Wasser sehr leicht vollkommen klar löst. Die wässrige Lösung hat je nach der Konzentration gelbbraunliche bis rotbraunliche Farbe. Bis zur Konzentration von 15 Proz. (die höchste Konzentration in unserem Falle) ist die Messung der Rotation im 100-mm-Rohr ohne Schwierigkeiten durchführbar. Um den Temperatureinfluß auszuschließen, wurde die USW.-Behandlung wie voriges Mal⁶⁾ durchgeführt, indem jeweils nach 1 Minute Beschallung 30 Sekunden abgekühlt wurde. Die Temperatur im Laboratorium schwankte während der Versuche zwischen 17° und 21° C. In wässrigen Lösungen wurden die Konzentrationen 1 Proz., 5 Proz. und 15 Proz. untersucht. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Konzentration	1 Proz.			5 Proz.			15 Proz.			
Alter in Stunden . . .	0	8	24	0	24	48	0	8	24	48
$\alpha^*)$	0,69	0,69	0,68	3,27	3,24	3,27	8,87	8,91	8,86	8,83
$_{20}[\alpha]_D^{**})$	68,89	68,89	67,89	64,29	63,69	64,29	56,15	56,40	56,08	55,89
nach USW.-										
10 Min.	0,67	—	—	3,27	—	—	8,86	—	—	—
Beschallung										
30 Min.	—	—	—	3,27	—	—	8,80	—	—	—
60 Min.	0,66	—	—	3,25	—	—	8,87	—	—	—

*) α : Abgelesener Winkel.

**) $_{20}[\alpha]_D$: Spezifische Drehung.

¹⁾ Deutsch bearbeitet von H. Kauffmann (Leipzig).

²⁾ Wo. Ostwald, Licht und Farbe in den Kolloiden (Dresden und Leipzig 1924), 297.

³⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 915 (1912).

⁴⁾ M. Navassart, Kolloid-Beih. **5**, 299 (1913).

⁵⁾ Abkürzung von Ultraschallwellen. Siehe auch L. Bergmann, Der Ultraschall (Berlin 1937); G. Schmid, Z. Elektrochem. **44**, 728 (1938).

⁶⁾ N. Sata, Kolloid-Z. **87**, 186 (1939).

Durch die Beschallung wurde die Lösung in allen Fällen stark rotbräunlich gefärbt, manchmal trat gleichzeitig Trübung auf. Die Messung der Rotation im 10-mm-Rohr ist deshalb bei einer 5proz. Lösung nach einer Beschallung von 30 Minuten Dauer, mit 15proz. Lösung sogar nach 10 Minuten langer Beschallung schon nicht mehr möglich. In diesen Fällen wurde die Rotation einer mit reinem Wasser auf das Doppelte verdünnten Lösung gemessen und mit den Daten verglichen, welche eine ebenso verdünnte, jedoch nicht beschallte Probe ergab.

Aus den Versuchsergebnissen ist zunächst festzustellen, daß die Rotation durch eine bis zu 60 Minuten dauernde Beschallung kaum verändert wird, wenn auch in der Lösung starke Färbung auftritt, welche sich bei einer Konzentration von 1 Proz. bereits nach einer Beschallung von 10 Minuten deutlich bemerkbar macht. Allein die 1proz. Lösung zeigt Tendenz zur Rotationsabnahme durch Beschallung. Aber da der abgelesene Winkel hier ziemlich klein ist und die Rotationsabnahme innerhalb der Fehlergrenze des Polarimeters liegt, können daraus keine sicheren Schlüsse gezogen werden.

Die Trübung, welche oft neben der Färbung gleichzeitig zu beobachten ist, verläuft ziemlich unregelmäßig. Und zwar tritt sie bisweilen bereits während der Beschallung selbst auf, andere Male erst einige Zeit nach der Beschallung. Doch läßt sich übereinstimmend feststellen, daß alle beschallten Proben nach Stehenlassen über Nacht etwas Niederschlag absondern.

Daraus möchte ich schließen, daß die Färbung oder Trübung vielleicht auf winzigste Verunreinigungen⁷⁾ zurückzuführen ist, welche mit der Depolymerisation oder Zersetzung des Tanninkörpers selbst nichts zu tun haben; denn eine Depolymerisation oder Dispersitätsänderung müßte sicher von einer Änderung der Rotation begleitet sein⁸⁾.

Versuche in alkoholischer Lösung.

Eine interessante Eigenschaft von Tannin⁹⁾ ist, daß es in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Azeton, Eisessig usw. eine konzentrationsunabhängige spezifische Rotation zeigt, die in wässrigen Lösungen mit abnehmender Konzentration stark ansteigt. Um die USW.-Wirkung in organischen Lösungsmitteln zu beobachten, wurden Versuche in Äthylalkohol durchgeführt.

Tabelle II.

Tanninkonzentration = 1 Proz. (Äthylalkohol = 99,5 Proz.).

	Ohne Beschallung	Nach Dauerbeschallung von 20 Minuten	40 Minuten
α	0,14	0,14	0,16

Wie aus der Tabelle II zu sehen ist, zeigt auch in diesem Falle die Rotation keine Änderung durch Beschallung. Was bei den Versuchen in alkoholischer Lösung besonders auffiel, ist, daß dabei keinerlei Farbänderung oder Trübung zu beobachten war.

Um diesen bemerkenswerten Unterschied im Verhalten wässriger und alkoholischer Lösungen eingehend zu untersuchen, wurden die folgenden Versuche im Vakuum angestellt.

Versuche im Vakuum.

Auf die Wirkung der gelösten Gase bei der USW.-Beschallung flüssiger Systeme wurde schon mehrfach hingewiesen¹⁰⁾. Vom chemischen Standpunkt aus ist die Wirkung des Sauerstoffes¹¹⁾, welcher durch USW. in aktiviertem Zustand ausgetrieben wird, besonders wichtig, weil die meisten Versuche in einer Luft-Atmosphäre ausgeführt werden und man deswegen eine Sättigung des Systems mit Luft annehmen muß. Wir stimmen mit G. Schmid¹²⁾ vollkommen darin überein, daß man über die chemische Wirkung der USW. ohne Kontrollversuche im Vakuum und unter Druck nichts Bestimmtes aussagen kann.

Nach diesen Gesichtspunkten wurde ein Kontrollversuch im Vakuum mit einprozentiger wässriger Lösung ausgeführt unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung des aktivierten Sauerstoffes.

Mittels Pipette wurde eine Probe in ein Reagensglas (innerer Durchmesser 15 mm) eingebracht und vorsichtig mit der Ölpumpe evakuiert. Dabei wurde nicht so stark abgekühlt, wie bei den anderen Versuchen¹³⁾, sondern Zimmertemperatur beibehalten, da die hochmolekulare Substanz irgendwelche Veränderungen möglicherweise durch das Abkühlen erleiden könnte. Nach Evakuieren von 10—15 Minuten Dauer, wonach keine Luftbläschen mehr ausgetrieben

¹⁰⁾ L. Bergmann, loc. cit. S. 178; F. Rogowski und K. Söllner, Z. physik. Chem. Abt. A **166**, 431 (1933); N. Sata, Kolloid-Z. **71**, 48 (1935).

¹¹⁾ L. Bergmann, loc. cit. S. 179; Kolloid-Z. **71**, 48 (1935).

¹²⁾ G. Schmid, Z. Elektrochem. **44**, 728 (1938).

¹³⁾ N. Sata, Kolloid-Z. **71**, 50 (1935).

⁷⁾ E. Fischer u. K. Freudenberg, loc. cit., Ber. dtsch. chem. Ges. S. 917.

⁸⁾ M. Navassart, loc. cit. Kolloid-Beih. S. 353.

⁹⁾ M. Navassart, ebd. S. 328.

werden, wurde zugeschmolzen und die Probe mit USW. beschallt.

Tatsächlich war auch an dieser Probe selbst bei 60 Minuten andauernder Beschallung weder Färbung noch Trübung zu erkennen. Dann wurde 5 Stunden lang in eine andere Probe CO_2 - und NH_3 -freie reine Luft eingeleitet, wonach keinerlei Färbung oder Trübung zu beobachten war. Wurde diese Probe mit USW. beschallt, trat die Färbung wie sonst deutlich auf. Daraus geht wohl überzeugend hervor, daß die Färbung weder durch USW. noch durch den Sauerstoff der Luft verursacht sein kann, sondern durch den infolge Beschallung in aktiviertem Zustand ausgetriebenen Sauerstoff hervorgerufen wird.

Schlußbemerkung.

Bei dem vorhergehenden Versuch mit Gelatine¹⁴⁾ haben wir gefunden, daß durch USW.-Wirkung erstens eine spontane starke Herabsetzung der Rotation verursacht wird, welche aber beim Stehenlassen größtenteils zurückgeht. Bei der Tannin-Lösung hingegen ließ sich kein Einfluß der Beschallung auf die Rotation nachweisen, wenn auch die starke Färbung oder Trübung, welche die Lösung dabei erleidet, vermuten läßt, daß in dem System doch irgendwelche Veränderungen vorgegangen sind. Kolloidchemisch gehören Gelatine wie auch Tannin zur Kategorie der hydrophilen hochmolekularen Substanzen. Deswegen sollte auch eine ähnliche Wirkung der Behandlung mit USW. zu erwarten sein. In Wirklichkeit sind die beobachteten Ergebnisse ganz andere, und zwar sind diese bei Gelatine hauptsächlich durch Dehydratation zu erklären, während bei Tannin nur die Wirkung des aktivierten Sauerstoffs zu beobachten ist, der aber die Rotation durchaus nicht beeinflusst. Die dehydratisierende Wirkung der USW. läßt sich also bei Tannin nicht erkennen. Andererseits sei jedoch darauf hingewiesen, daß Gelatine und Tannin sich in ihren Hydratationszuständen nicht ganz gleich zu verhalten scheinen. So erstarrt die Gelatine zu einer Gallerte¹⁵⁾ in einem Konzentrationsgebiet in der Nähe von 1 Proz., wohingegen diese Erscheinung beim Tannin erst über 60 Proz. auftritt¹⁶⁾. Da beide Kolloide hydro-

phil sind, muß man sich etwa vorstellen, daß die Hydratationsschicht bei Gelatine sehr dick, aber locker ist, während sie bei Tannin dünner, aber dafür fester sein dürfte. Nimmt man nun an, daß USW. nur die lockere Hydratationsschicht zerstören können, wird die große Verschiedenheit ihrer Wirkung auf Gelatine und Tannin einigermaßen verständlich. Vollkommen ähnliches Verhalten konnte dagegen beim Versuch der USW.-Wirkung an den thixotropen Systemen von Aluminiumhydroxyd¹⁷⁾ und Eisenhydroxyd¹⁸⁾ nachgewiesen werden. Der USW.-Einfluß auf die Erstarrungszeit thixotroper Systeme ist nämlich von ihrem Hydratationsgrad stark abhängig und kann sogar entgegengesetzte Effekte, d. h. Verlängerung oder Abkürzung der Erstarrungszeit hervorrufen.

Als zukünftige Aufgabe bleibt die Untersuchung, ob die Wirkung der USW. nur auf die Hydratationsschicht beschränkt ist oder sich noch weiter auf Kolloidteilchen und bis zu molekularen Dimensionen erstrecken könnte. In dieser Richtung sollen weitere Beobachtungen angestellt werden.

Zusammenfassung.

1. Die USW.-Wirkung auf Tannin in wässriger und alkoholischer Lösung wurde durch Messung der Rotation verfolgt.
2. Die Rotation zeigt in beiden Lösungsmitteln keinerlei Änderung durch Beschallung.
3. In wässrigen Lösungen wurde nach der Beschallung immer deutliche Färbung und Trübung beobachtet.
4. Ein Kontrollversuch im Vakuum bestätigte, daß diese Färbung oder Trübung auf Luftsauerstoff beruht, der durch die USW. aktiviert ausgetrieben wird.
5. Ein Vergleich mit den an Gelatine erhaltenen Versuchsergebnissen legte die Vermutung nahe, daß die USW. deshalb keinen Einfluß auf die Rotation der Tannin-Lösung ausüben können, weil die Hydratationsschicht bei Tannin als dünn, aber fest zu denken ist.

¹⁷⁾ N. Sata und N. Naruse, Kolloid-Z. 86, 102 (1939).

¹⁸⁾ Noch unveröffentlichter Versuch von uns, welcher in dem folgenden Heft der Kolloid-Z. publiziert werden wird.

¹⁴⁾ N. Sata, loc. cit. Kolloid-Z. 87, 185.

¹⁵⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 46, 248 (1928).

¹⁶⁾ N. Sata, loc. cit. Kolloid-Beih. S. 307, 336.

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Deutschen Celluloid-Fabrik Eilenburg

Beiträge zur Kenntnis der Alterungserscheinungen und der Molekülgrößen von Kettenkomplexen in Lösung*).

Von *Wilhelm Wehr (Eilenburg)*.

(Eingegangen am 3. Juli 1939)

Einleitung.

Die in der Lacktechnik zum Einsatz kommenden Bindemittel werden üblicherweise als indirekte oder direkte Filmbildner unterschieden. Die indirekte Verfilmungsart ist dabei charakteristisch für die sogenannten fetten Öle; sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die als kolloides Gebilde anzusehende Filmhaut erst auf Grund vorangehender, mehr oder weniger Zeit beanspruchender chemischer Umwandlungen (Oxydationen, Kondensationen, Polymerisationen) entsteht. Demgegenüber ist die direkte Filmbildung, die für alle sogenannten Harze und harzähnlichen Stoffe zutrifft, als ein rein physikalischer Vorgang anzusehen, bei welchem in der Regel flüchtige Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel den für die Verformung zum Film erforderlichen Zwischenzustand niederviskoser Systeme herbeiführen müssen.

Die direkten Filmbildner haben namentlich in den letzten 15 bis 20 Jahren eine gegenüber früher ungeahnte Bedeutung erlangt. Einmal kommt das durch die ermöglichte Arbeitstempo den gesteigerten Anforderungen der Praxis besonders entgegen; zum anderen ist man in der Lage gewesen, die Zahl entsprechender Produkte nach und nach ganz wesentlich vermehren zu können. Im einzelnen handelt es sich dabei um in weitgehendem Maße abgestufte Nitrocellulosen und andere Zellulosederivate (wie Ester organischer Säuren, Äther, Äther/Ester). Ferner sind vor allem auch die sogenannten Polymerisatharze immer mehr in Aufnahme gekommen, d. h. die durch Polymerisation geeigneter Grundsubstanzen in fast beliebiger Zahl und Eigenschaftsabstufung erzielbaren Produkte.

Der praktische Gebrauch aller dieser Stoffe setzt unter anderem eingehendere Kenntnisse über ihr Verhalten in Lösung voraus, weil die mechanischen Operationen, die zur Herstellung der Filmhäute führen, in maßgeblicher Weise von den Fließeigenschaften der betreffenden Lösungen oder „Lacke“ abhängen. Innerhalb einer polymerhomologen Reihe werden dabei denkbar größte Unterschiede beobachtet, da bereits bei den niedrigsten für Verfilmungszwecke in Betracht kommenden Polymerisationsstufen die Größen-

ordnung von Molekülkolloiden gegeben ist. Solche Molekülgrößen bedingen aber wegen des kettenförmigen Baues der in Betracht kommenden Produkte eine ausgeprägte Beeinflussung des vorhandenen Lösungsmittels, und zwar im Sinne einer mit zunehmendem Molekulargewicht, d. h. steigender Kettenlänge, schnell anwachsenden Plastizität (1). An sich stören zwar plastische Fließzustände die reguläre Verfilmung eines direkten Filmbildners in keiner Weise. Das ergibt sich ja schon aus dem Umstand, daß jeder regulären direkten Verfilmung infolge Konzentrationszunahme bei der Verdunstung des Lösungsmittels die Durchlaufung plastischer Fließzustände zwangsläufig vorangeht. Störend aber ist das Auftreten ausgeprägter plastischer Fließeigenschaften schon in einem verfrühten Stadium, d. h. dann, wenn das zu verfilmende System noch einer mechanischen Behandlung, z. B. infolge des Auftrags, unterliegen muß. Infolgedessen erklärt sich z. B. auch, warum manche direkt verfilmbaren Produkte nur Eierschalenglanz und keinen Hochglanz ergeben bzw. weshalb vorzeitige Betastung in Bildung begriffener Filme nicht wieder vergehende Spuren hinterläßt. Praktisch bedeutet das, daß die zulässigen Festgehalte an direkt verfilmbaren Stoffen dadurch begrenzt sind, bei welchen Konzentrationen ausgeprägte plastische Fließeigenschaften erreicht werden. Infolgedessen ist es auch nicht möglich, eine bestimmte Type eines Polymerisatharzes durch eine andere Type zu ersetzen, ohne gegebenenfalls die Konzentration entsprechend zu ändern, also z. B. im Falle der Verwendung eines höhermolekularen Produktes herabzusetzen.

Was nunmehr die Auswahl einer Harztype angeht, so kann sie unter verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen, je nachdem, ob man mehr quantitative oder mehr qualitative Momente in den Vordergrund stellt. Soweit, wie z. B. bei den Naturharzen, keine besondere Typenauswahl (abgesehen von Farbe u. dgl.) möglich ist, tritt das qualitative Moment im allgemeinen zugunsten des quantitativen zurück, weil die Eigenschaften als weitgehend feststehend anzusehen sind. Dagegen ist bei den bereits stark abgestuften Typen der verfügbaren Kunstprodukte im Hinblick auf deren differenzierte allgemeine und

*) D 87

spezifische Eigenschaften die Typenauswahl von Fall zu Fall nur unter ganz besonderer Berücksichtigung des jeweiligen Zweckes möglich. Dabei ist u. a. nicht nur auf den Zusammenhang des Polymerisationsgrades mit dem Lösungszustand Bedacht zu nehmen, sondern auch auf die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Filmhäute von der Kettenlänge des Filmbildners. Gerade dieser letztere Umstand läßt die Verwendung möglichst hochpolymerer Typen wünschenswert erscheinen.

Der praktischen Erfüllung einer solchen Forderung stehen indessen gewisse Bedenken entgegen. Zunächst ist das Arbeiten mit den höherviskosen Typen erschwert, weil man Wert darauf legen muß, den Festgehalt der Lackprodukte nicht unter einen bestimmten Anteil absinken zu lassen. Die Erfüllung dieser Voraussetzung bietet indessen meist keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man nur die richtigen Lösungsmittel oder, z. B. bei Nitrozellulosen, die richtigen Kombinationen mit Harzen und Weichmachern wählt (2). Bedenklicher ist demgegenüber ein zweiter Umstand, indem bezüglich der Stabilität der hochviskosen Produkte in Lösung gewisse Befürchtungen gehegt werden müssen, weil eine ganze Reihe von Beobachtungen darauf hindeutet, daß die Lösungen allmählich im Sinne einer Viskositätserniedrigung verändert werden (3). Da die nächstliegende Ursache für derartige sogenannte Alterungserscheinungen im Eintreten eines Kettenabbaues gesehen werden kann, so besteht von vornherein die begründete Vermutung, daß die zu beobachtenden Viskositätserniedrigungen zugleich auch ein Anzeichen für eine entsprechende Herabsetzung der Filmeigenschaften sein möchten. Sofern sich diese Annahme als zutreffend erweisen würde, erscheint natürlich die Anwendung hochviskoser Produkte überhaupt als mehr oder weniger zwecklos. Es war also notwendig, diese Frage einer systematischen Untersuchung zuzuführen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich infolgedessen mit dem allgemeinen Studium der „Alterungserscheinungen bei Kettenpolymeren in Lösungen“ und berücksichtigt dabei im einzelnen:

1. Das Ausmaß der eintretenden Änderungen unter gleichzeitiger Beachtung der Einflüsse von Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel;
2. die Auswirkung der Alterungserscheinungen auf die Filmeigenschaften;
3. die mutmaßlichen Ursachen der Erscheinung.

In Verfolgung der oben angedeuteten Aufgaben erwies es sich außerdem als notwendig,

eine Reihe von Untersuchungen durchzuführen, die in ihrer Gesamtheit als besonderer Beitrag zur Kenntnis der Molekülgrößen von Zellulose bzw. Zellulosederivaten gelten können.

Die Arbeit gliedert sich infolgedessen in folgende Hauptabschnitte:

A. Studien über Alterungserscheinungen.

B. Beiträge zur Kenntnis der Molekülgrößen der Zellulose bzw. Zellulosederivate.

Theoretischer Teil.

A. Studien über Alterungserscheinungen. Allgemeines.

Die als Folge von Alterungserscheinungen beobachteten Viskositätsänderungen Hochpolymerer beim Stehen ihrer Lösungen sind keineswegs auf diese Art von Kolloiden beschränkt. Vielmehr kann man entsprechende zeitliche Veränderungen bei allen kolloiden Systemen (4) beobachten. Die Ursache ist dabei in vielen Fällen, z. B. bei Biokolloiden, frischen Metallhydroxyd-Fällungen usw. schon äußerlich infolge Teilchenvergrößerungen (Flockungen) als Übergang metastabiler in stabilere Zustände anzusehen. Teilchenvergrößerungen und -verkleinerungen, ausgedrückt in Viskositätszu- bzw. -abnahmen, sind ferner bei Farbstoff- (5) und Seifenlösungen (6) festgestellt worden, wobei die Änderungen unter dem Gesichtspunkt von Gleichgewichtsverschiebungen (z. B. Sol- $\rightleftharpoons$ Gel-Umwandlung) betrachtet werden können. Die Veränderungen von Gelatinelösungen (7) sollen in diesem Zusammenhang ebenfalls nur nebenbei erwähnt werden, nachdem diese als Vergleichsgrundlage schon deshalb weniger geeignet sind, weil das Nebeneinander von haupt- und nebenvalenzmäßigen Verknüpfungen der Moleküle die Verhältnisse unübersichtlich gestaltet (8).

Die Viskositätsänderungen Hochpolymerer treten besonders bei den hochviskosen Typen in Erscheinung (9). Deshalb dürfte die Annahme, daß es sich ähnlich wie bei Micellkolloiden (Farbstoffen, Seifen) um die Einstellung von Gleichgewichten handelt, wenig wahrscheinlich sein. Vielmehr dürften die entsprechenden Alterungserscheinungen ihre Ursache in einer chemischen Beeinflussung der langen Fadenmoleküle (10) haben, die zu deren Aufspaltung führt. In diesem Falle ist es aber von erheblichem praktischem Interesse, Ausmaß, Abhängigkeit und Auswirkung der betreffenden Viskositätsänderungen kennenzulernen. Infolgedessen sind entsprechende systematische Versuche an Zellulosederivaten, sowie natürlichen und künstlichen Vinylpolymeren durchgeführt worden.

I. Alterung von Zellulosederivaten.

a) Nitrozellulosen.

Wenn die Beobachtungen an Lösungen von Nitrozellulosen vorangestellt werden, so deshalb, weil diese Zellulosederivate nicht nur die ältesten hochpolymeren Lackrohstoffe an sich darstellen, sondern auch heute weitaus an der Spitze der lacktechnischen Produkte dieser Art stehen. Außerdem besteht gerade bei den Nitrozellulosen eine besonders gute Möglichkeit, die hier zu behandelnden Viskositätsänderungen systematisch zu verfolgen, weil die Untersuchungen an einer gut abgestuften technischen polymerhomologen Reihe vorgenommen werden können, deren Eigenschaften als praktisch konstant (11) gelten können.

Darüber hinaus ist Nitrozellulose auch besonders geeignet für das Studium der Auswirkungen einer Alterung auf die maßgeblichen Filmeigenschaften. Schließlich besteht die Möglichkeit, durch Untersuchungen von denitrierten Produkten die aus viskosimetrischen Beobachtungen an Nitrozellulosen selbst gezogenen Schlußfolgerungen zu stützen.

Wenn man die älteren Beobachtungen über die Stabilität der Nitrozelluloselösungen überblickt, so sind neben Viskositätsabnahmen (3) auch Zunahmen (12) beobachtet worden; die Beeinflussung der Alterung durch mechanische Behandlung der Lösungen wird sowohl behauptet (13) wie abgestritten (14).

Über das Ausmaß, welches der Viskositätsabfall hochviskoser Produkte gegenüber niedriger-viskosen Typen aufweist, unterrichten zunächst die bei Zimmertemperatur durchgeführten Messungen von O. Baier (9). Dabei haben Nachmessungen von E. Süring (2) an einigen von O. Baier (9) benützten Systemen von Kollodiumwollen in Essigester bzw. Azeton ergeben, daß ca. 2 Jahre alte Lösungen bis zum etwa fünften Jahre keine weiteren Änderungen zeigten. Im übrigen hatte keine der höheren Viskositätsstufen einen Abfall auf den der nächstniedrigen erlitten. In einigen orientierenden Versuchen hat sodann E. Süring (2) die Schnelligkeit des Viskositätsabfalls bei etwa 50° geprüft und weiterhin die Alterungstendenz von Nitrozelluloselösungen auch in Gegenwart einiger Harze und Weichmacher festgestellt. Die Veränderungen wurden als irreversibel befunden; vor allem ergaben auch die aus gealterten Lösungen gefällten Filmbildner nach Wiederauflösung nur die Viskosität der gealterten Vergleichslösungen.

Zu den eigenen Versuchen wurde eine ähnliche polymerhomologe Reihe von 8 technischen

Nitrozellulosen¹⁾ verwendet, wie sie von O. Baier (1) und E. Süring (2) benützt wurde.

Die Verfolgung der Alterungserscheinungen wurde bei 60° in Butylazetat²⁾ vorgenommen. Für die Wahl dieses Lösungsmittels war bestimmend, daß es dem in der Lacktechnik besonders häufig verwendeten Estertyp angehört und gegenüber Nitrozellulose eine ausgeprägte Lösefähigkeit aufweist. Außerdem besitzt es einen für die Versuchsverhältnisse günstigen Siedepunkt, d. h. es erlaubt die Anwendung einer im Interesse der Schnelligkeit der Versuchsdurchführung geeigneten höheren Temperatur.

1. Ausmaß der Viskositätsabnahmen.

In erster Linie interessierte der Umstand, ob sich bei entsprechend erhöhter Temperatur die Alterung schließlich totläuft bzw. unter welchen Bedingungen ein Abfall auf die Anfangsviskosität der jeweils nächstniedrigen Type erfolgt. Feststellungen hierüber sind deshalb wesentlich, weil man es dann gegebenenfalls in der Hand hätte, in der Praxis mit einer geringeren Typenzahl als bisher üblich auszukommen.

Die Fig. 1 und 2 bzw. die in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellten ziffernmäßigen Ergebnisse zeigen, daß die Viskositätsabnahmen bei 60° einen stetigen und gleichsinnigen Gang

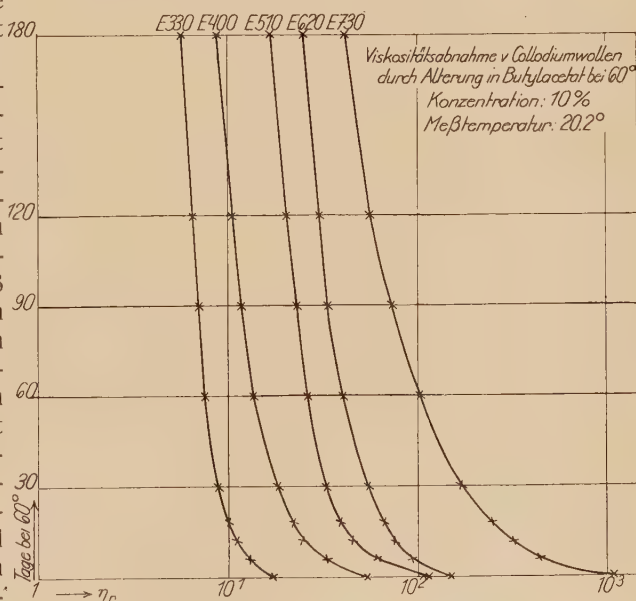


Fig. 1

¹⁾ Lack-Kollodiumwollen der Deutschen Celluloidfabrik Eilenburg.

²⁾ Über die Vorbehandlung der Lösungsmittel siehe experimentellen Teil.

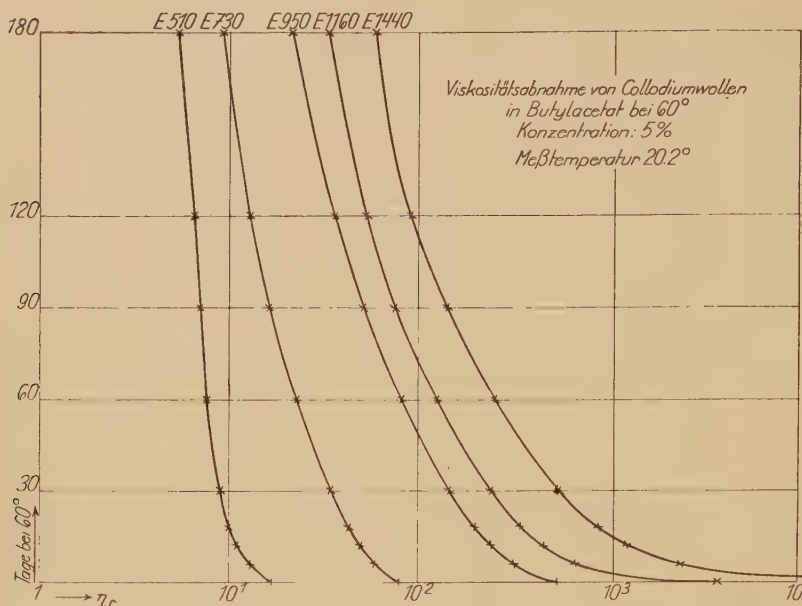


Fig. 2

Viskositätsabnahme von Nitrozelluloselösungen in Butylazetat bei 60° (Auszug). Relative Viskositäten bei 500 mm H₂O-Manometerdruck. Meßtemperatur: 20,2° C.

Tabelle 1. 10proz. Lösungen.

Tage bei 60°	E 330	E 400	E 510	E 620	E 730
0	16,78	54,46	114,5	151,5	1091,2
30	8,88	18,45	32,80	54,79	170,1
60	7,56	13,74	26,66	40,55	103,—
90	7,09	11,77	23,49	34,09	73,92
120	6,64	10,71	20,76	30,89	57,25
180	5,91	9,05	17,60	26,06	42,83
240	5,36	8,07	15,52	22,84	32,20
360	4,78	—	—	—	—

Tabelle 2. 5proz. Lösungen.

Tage bei 60°	E 510	E 730	E 950	E 1160	E 1440
0	17,05	80,8	545,7	3797	13355
30	7,667	32,97	143,2	243,7	547,0
60	6,370	23,64	82,0	125,2	252,8
90	5,770	16,45	51,5	75,50	140,7
120	5,376	12,85	36,14	53,22	90,8
180	4,843	9,25	22,06	34,99	58,4
240	—	—	12,70	22,84	40,5

Tabelle 3. 1proz. Lösungen.

Tage bei 60°	E 510	E 730	E 1440
0	2,043	3,369	25,27
30	1,508	1,953	15,46
60	1,462	1,841	11,55
90	1,411	1,766	9,49
120	1,381	1,693	8,21

bei verschiedener Ausgangsviskosität aufweisen, wobei die Viskositäten anfänglich höherpolymerer Typen allmählich auf die der niedrigerviskosen Typen absinken. Ein Abbrechen des Viskositätsabfalles wurde an sich in keinem Falle beobachtet; selbst bei der niedrigstviskosen Type E 330 waren nach einjähriger Beobachtung bei 60° noch deutliche Veränderungen zu beobachten. Das zeigt, daß der Temperatureinfluß eine große Rolle spielt, da die Nachmessungen von E. Süring an den Baier'schen Ansätzen einen zweifellosen Stillstand bei Zimmertemperatur ergeben hatten.

2. Einfluß der Konzentration.

Aus den in den Tab. 1 bis 3 zusammengestellten Messungsergebnissen möchte man zunächst folgern, daß der Alterungseffekt mit zunehmender Kettenlänge des Wolletyps eine Steigerung erfährt. Dieser Eindruck ist daher nur scheinbar und findet seine Erklärung offenbar darin, daß die Überschreitung der Grenzkonzentration (15) sich im allgemeinen Lösezustand desto mehr ausdrücken muß, je höher molekular die gelösten Komplexe sind. Umgekehrt muß im Falle eines Abbaues dann natürlich aber auch der Viskositätsabfall zumindest bei den hochviskosen Typen und wegen der Polydispersität besonders in der Anfangsphase eine entsprechende Verstärkung aufweisen.

Tatsächlich lassen die Versuchsziffern, zumindest von einem gewissen Stadium der in Alterung begriffenen Lösung an, eine ausgesprochene Parallele zur benachbarten niedrigviskosen Type erkennen. So zeigt z. B. die 10proz. Lösung einer Wolle E 730 zwischen dem 180. und 240. Tage den gleichen Viskositätsabfall, den man bei der nächstniedrigen Type E 620 (ebenfalls in 10proz. Lösung) zwischen dem 60. und 120. Tage ermittelt. Die gleichen Beziehungen sind ebenfalls bei den 5proz. Lösungen festzustellen, während bei den 1proz. Lösungen die Versuchsdaten nicht ausreichen, um diesbezügliche Schlußfolgerungen zuzulassen. Bereits diese Feststellungen legen die Vermutung nahe, daß die Alterungserscheinungen zumindest im

wesentlichen ihre Ursache in einem Kettenabbau finden, wobei die nach außen in Erscheinung tretenden Effekte gegebenenfalls durch Aggregationen bzw. Desaggregationen sekundär beeinflusst sein können. Für diese Auffassung des Alterungsvorganges lassen sich auch Beweise beibringen, indem gezeigt werden kann, daß die Alterungseffekte unabhängig von der Konzentration bleiben. Das ist in der Weise geprüft worden, daß man gleichzeitig vom gleichen Kollodiumwolletyp z. B. 5proz. Lösung einerseits und 1proz. Lösung andererseits der Alterung unterwarf, dann nach entsprechenden Zeiten die höherkonzentrierte Lösung verdünnte und sodann bei der viskosimetrischen Prüfung Übereinstimmung feststellte (vgl. Tab. 44 im 2. Teil). Dieses Resultat wäre natürlich nicht möglich gewesen, wenn man der Konzentration irgendwelchen Einfluß einräumen müßte.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man im übrigen auch, wenn man die Viskositätswerte der Tab. 1 bis 3 unter Zugrundelegung einer geeigneten Viskositäts-Konzentrations-Beziehung auswertet. Eine Möglichkeit hierzu besteht in der Benutzung einer Beziehung, die den Gang der Viskosität mit der Konzentration richtig wiedergibt. Da, wie im 2. Teil gezeigt wird, keine der bestehenden Formeln für alle Konzentrationen und Polymerisationsstufen gleichermaßen exakt gültig ist, so mußte das angestrebte Ziel auf andere Weise erreicht werden. Dies geschah in der Art, daß die Viskositätsmessungen mit Hilfe der Staudinger'schen Beziehung (16)

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \quad [1] \quad ^3)$$

ihre Auswertung erfuhren, wobei zwischen dieser, nur für extrem verdünnte Lösungen gültigen Gleichung, und den hier vorliegenden konzentrierten Lösungen eine geeignete zusätzliche Beziehung gefunden werden mußte. Als Ergebnis der entwickelten Methode kann die in Fig. 5 (im 2. Teil) niedergelegte graphische Beziehung gelten, mit deren Hilfe man für Konzentrationen von 1, 5 bzw. 10 Proz. auf Grund der jeweils zugehörigen relativen Viskositäten die „Molekulargewichte“ ablesen kann. Auf diese Weise erhält man durch Auswertung der Tab. 1 bis 3 die Daten der Tab. 4 bis 6. In Tab. 7 sind sodann an Stelle der „Mo-

lekulargewichte“ die „Polymerisationsgrade“ zusammengestellt. Man erkennt, wenn man von dem herausfallenden schnelleren Abbau in den ersten Perioden absieht, daß unabhängig vom „Anfangsmolekulargewicht“ bzw. „Polymerisationsgrad“ und von der Konzentration Lösungen von Nitrozellulosen gleichen „Molekulargewichtes“ bzw. „Polymerisationsgrades“ in gleichen Zeiten gleich stark abbauen.

Vergleich der Abnahme der „Molekulargewichte“ von Nitrozellulosen in Butylazetat beim Erhitzen auf 60°.

Tabelle 4. 10proz. Lösungen.

Tage bei 60°	E 330	E 400	E 510	E 620	E 730
0	6800*)	11 100*)	14 900*)	17 000*)	30 000*)
30		7 100	9 000	11 200	17 500
60		6 300	8 200	9 900	14 400
90		5 900	7 900	9 200	12 600
120		5 700	7 400	8 800	11 300
180		5 600*)	7 000	8 300	10 100
240		5 200*)	6 400*)	8 200*)	9 300*)
360	3 400*)	—	—	—	—

Tabelle 5. 5proz. Lösungen.

Tag bei 60°	E 510	E 730**	E 950	E 1160	E 1440
0	14 900*)	25 500	47 000*)	70 700*)	98 000*)
30	10 000	19 000	30 800	36 000	46 000
60	9 000	17 000	25 000	29 500	36 000
90	8 500	14 800	22 000	24 600	30 500
120	8 200	13 000	19 500	22 100	26 500
180	7 500	11 800	16 500	19 200	23 500
240	—	—	12 100*)	16 200*)	18 500*)

Tabelle 6. 1proz. Lösungen.

Tage bei 60°	E 510	E 730	E 1440†)
0	14 900*)	30 000*)	98 000*)
30	7 800	13 500	75 000
60	7 400	12 200	62 000
90	6 800	11 000	56 000
120	6 700	10 300	51 000

*) Durch Verdünnung der Lösungen aus η_{sp}/c berechnete „Mol.-Gew.“. Die übrigen in den Tabellen angegebenen „Mol.-Gewichte“ wurden aus den gemessenen Viskositäten der konzentrierten Lösungen auf graphischem Wege ermittelt (s. 2. Teil).

**) Diese Lösung wurde mit einer anderen Charge rektifizierten Butylazetates bereitet als die übrigen Ansätze und hat außerdem vor Beginn der Erhitzung bei Raumtemperatur gestanden.

†) Das zu diesem Ansatz verwendete Butylazetat war mit festem BaO weitgehend entsäuert worden.

$$^3) \eta_{sp} = \eta_r - 1;$$
$$\eta_{sp} = \text{spezifische Viskosität};$$
 η_r = relative Viskosität

Viskosität der Lösung

Viskosität des Lösungsmittels ;

 c_{gm} = Konzentration in Grundmolaritäten;

$K_m \equiv$ Konstante für eine polymerhomol. Reihe:

M = Molekulargewicht.

Tabelle 7.

Abnahme der „Polymerisationsgrade“ von Nitrozellulosen in Butylazetat durch Erhitzen auf 60°.

Konzentration Proz.	Tage bei 60°	E 330	E 400	E 510	E 620	E 730	E 950	E 1160	E 1440
10	0	27	42	57	65	114			
	60		24	31	38	55			
	120		22	28	33	43			
	180		21	26	31	38			
	240		20	24	31	35			
5	360	13							
	0			57			179	269	372
	60			34			95	112	137
	120			31			74	84	100
	180			28			63	73	89
1	240						46	61	70
	0			57		114			
	60			28		46			
	120			25		39			

3. Einfluß des Lösungsmittels.

Sofern, wie auf Grund der unter 2. mitgeteilten Versuche zu vermuten, der Alterungseffekt im wesentlichen als Folge eines Kettenabbaues zu deuten ist, sollte ein Einfluß des Lösungsmittels nicht gegeben sein. Tatsächlich hat sich denn auch gezeigt, daß gleichprozentige Lösungen der hochviskosen Wolle E 1440 unabhängig davon, ob als Lösungsmittel Butylazetat oder Methyläthylketon verwendet wird, innerhalb gleicher Zeiten (30 Tage) bei 60° auf die Viskosität einer Wolle des Typs E 950 abbauen (vgl. Tabelle 8). Diese Unabhängigkeit der Alterung vom Lösungsmittel ist allerdings nur bedingt und auf reine, annähernd neutral reagierende Produkte einzuschränken.

Tabelle 8. Vergleich der Alterungen von Nitrozellulosen in Butylazetat und Methyläthylketon. Konzentration: 5 Proz.

Type	Tage bei 60°	Butylazetat η_r	Methyläthylketon η_r
E 1440	0	13355	2261
	30	547	239
E 950	0	546	193

4. Kinetik der Alterung von Nitrozellulose-Lösungen.

Aus den vorstehend angeführten Ergebnissen läßt sich zunächst folgern, daß die im Alterungsabbau begriffenen Wollösungen schrittweise den allgemeinen Viskositätscharakter der jeweils nächstniedrigen Lösungen erlangen. Es interessierte nun, einen Aufschluß darüber zu erhalten, ob bezüglich der Geschwindigkeit des aller Wahr-

scheinlichkeit nach zugrundeliegenden Kettenabbaues irgendwelche Gesetzmäßigkeiten wahrscheinlich gemacht werden können. Das ist tatsächlich der Fall, wie man aus der in Tabelle 9 gegebenen Zusammenstellung ersehen kann. Die betreffenden Angaben sind in der Weise gewonnen, daß die nach Tabelle 7 ableitbaren „Polymerisationsgrade“ der einzelnen Wollen in Abhängigkeit von der Alterungszeit zusammengestellt sind, wobei ein einheitlicher Zeitabstand von 60 Tagen gewählt wurde. Dabei sind die bis 240 Tage reichenden Zeitangaben effektive, d. h. bei den Versuchen auch wirklich eingehaltene. Hingegen sind die in Klammern gesetzten Zeitangaben nur fiktive, d. h. sie stellen rechenmäßig diejenigen Zeiten dar, innerhalb deren die jeweils höherviskose Type einen Abfall bis zum angegebenen Polymerisationsgrad erwarten läßt. Wie man durch Vergleich der unterstrichenen Polymerisationsziffern in Tabelle 9 erkennen kann, erfolgt ein völlig regelmäßiger Abbau. Schon dieser Umstand deutet darauf hin, daß alle beobachteten Änderungen die Folge eines Kettenabbaues sind. Noch deutlicher wird dies, wenn man die mit dem größten Fehler behaftete Anfangsperiode ausschaltet, d. h. einen bei 60° durchgeführten Abbau für die Wolle E 1440 mit dem Polymerisationsgrad 137 als Einheit bzw. mit dem Kettenabbau 0 hinstellt. Man erkennt dann in je weiteren 180 Tagen einen ganz regelmäßigen Abfall, der lediglich bei dem relativen Polymerisationsgrad $\frac{1}{3}$ bzw. der Kettensprengungszahl 2 etwas herausfällt.

Die Auswertung des zeitlichen Verlaufes der Alterung von Nitrozellulose-Lösungen ergibt so

Tabellè 9. Kombination des Teilchen-Abbaues einer polymerhomologen Reihe von Nitrozellulosen in Butylazetat bei 60°.

NC Typenübergang	Tage bei 60°	„Molekular- gewicht“	„Pol. Grad“	rel. „Pol. Gr.“	rel. Zahl der ge- sprengten Bindun- gen nach je 180 Tagen
E 1440	0	98 000	372	1	0
	60	36 000	137		
E 1440/E 1160/E 950	120	26 500	100	1/2	1
	180	23 500	89		
	240	18 500	70		
E 1160/E 950	(300)	16 200	61	(1/3)	(2)
E 950/E 730	(360)	12 100	46		
E 730	(420)	10 300	39	1/4	3
	(480)	9 000	34		
E 620	(540)	8 200	31	1/5	4
	(600)	7 400	28		
E 510	(660)	7 000	26	1/6	5
E 510/E 400	(720)	6 400	24		
	(780)	5 700	22		
E 400	(840)	5 600	21		

das gleiche Bild wie der von Wolf und Fritze (17) verfolgte Abbau von Nitrozellulosen durch Druckkochung und führt zur selben Schlußfolgerung, wie sie Freudenberg, W. Kuhn und Mitarbeiter (18) sowie A. af Ekenstam (19) aus Abbauversuchen an Zellulose-Lösungen in Phosphorsäure und Schwefelsäure gezogen hatten, d. h. die Alterung ist als Kettenspaltung anzusehen. Mit dem Kettenabbau erfolgt auch eine Abnahme der Aggregation der gelösten Moleküle, die, da sie bei gegebener Konzentration, Lösungsmittel und Temperatur von der Teilchengröße abhängig ist, in der Verminderung der Strukturviskosität der Lösungen sich ausdrückt (2). Die mit abnehmender Molekülgröße verminderte Aggregation kommt auch in dem dafür charakteristischen Kennzeichen, dem Temperaturquotienten der Viskosität, zum Ausdruck (2).

Es liegt nahe, die eigenen Versuchswerte auch nach der Methode auszuwerten, die Freudenberg und Mitarbeiter sowie A. af Ekenstam bei ihren Abbauversuchen von in Mineralsäuren gelösten nativen und abgebauten Zellulosen herangezogen haben. Für den zeitlichen Verlauf der Viskositätsabnahme einer Lösung von Zellulose in Säuren wurde von den genannten Autoren die Beziehung gefunden:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{1 - \frac{m}{M_0}}{1 - \frac{m}{M_t}}$$

[2]

Dabei bedeuten:

- M = mittleres Molekulargewicht der Zellulose zu Beginn des Versuches,
- m = mittleres Molekulargewicht der Zellulose am Ende des Versuches,
- M_t = mittleres Molekulargewicht der Zellulose nach der Zeit t,
- k = Konstante.

Die Gleichung wird an Lösungen von nativer Zellulose anfänglich nicht ganz erfüllt, indem der Abbau zuerst schneller vor sich geht. A. af Ekenstam nimmt deshalb an, daß die native Zellulose außer glukosidischen noch esterartige Bindungen enthält, eine Anschauung, die H. Staudinger (20) bereits vorher zur Erklärung der Beobachtung herangezogen hat, daß Nitrozellulose stets einen höheren Polymerisationsgrad besitzt als die Ausgangs-Zellulose. Auch die eigenen Messungen zeigen, daß sämtliche Nitrozellulosen anfänglich ähnliche Abweichungen bei der Alterung in Lösung ergeben, so daß man offenbar auch bei dieser ähnliche Bindungen in Betracht zu ziehen hat. Zur Erklärung der unterschiedlichen Polymerisationsgrade von Zellulose und zugehöriger Nitrozellulose wird noch weiteres angeführt werden (vgl. Seite 206).

Bei der Anwendung von Gleichung [2] zur Auswertung des Säureabbaues von Zellulose mußte A. af Ekenstam für m ein höheres

Molekulargewicht einsetzen als der Glukose entspricht (240 statt 180). Die rechnerische Behandlung der eigenen Ergebnisse zeigte, wenn man von dem herausfallenden ersten Wert absieht, befriedigende Konstanz von K . Für m konnte dazu das dem Nitrierungsgrad entsprechende Grundmolekulargewicht (263,3) eingesetzt werden.

Tabelle 10. Auswertung der Alterung von Nitrozellulose in Butylazetat bei 60° C. nach Gleichung [2].

Tage bei 60°	„Mol.-Gewicht“	$K \cdot 10^5$	
60	36 000		Beispiel:
60+180	18 500	1,68	$263,3$
60+360	10 300	2,24	$K = \frac{1}{360} \cdot \ln \frac{1-36000}{263,3}$
60+540	7 400	2,33	$\frac{263,3}{1-10300}$
60+720	5 700	2,41	$= 2,24 \cdot 10^{-5}$

Im übrigen ist hierzu zu bemerken, daß diese Feststellungen nur das Vorliegen von Kettenkomplexen bestätigen, während die Frage, ob es sich um echte „Makromoleküle“ handelt oder um bündelmäßige Aggregate entsprechend verkleinerter „Hauptvalenzketten“ offen bleiben muß. Denn die ganze Art der versuchten kinetischen Betrachtungsweise würde im Endeffekt keine Veränderung erfahren, wenn an Stelle der Staudinger'schen Viskositäts-Gleichung eine andere Viskositäts-Molekulargewichts-Beziehung,

etwa die von Fikentscher und Mark (21) verwendet worden wäre.

5. Beeinflussung der Alterung.

Um einen genaueren Einblick in den Abbau-prozeß zu gewinnen, erschien es notwendig, die Wirkung verschiedener Faktoren zu verfolgen. Den ersten Anhalt für die Annahme einer chemischen Beeinflussung der Alterung gab die Beobachtung, daß reproduzierbare Ergebnisse nur bei Verwendung von Lösungsmitteln jeweils gleichen Reinheitsgrades erzielbar waren (vgl. z. B. die Abbauwerte der Wolle E 1440 auf Grund der Tabellen 5 und 6). Während die verwendeten Nitrozellulosen leicht neutral gewaschen werden konnten, waren die zur Verwendung gelangten Lösungsmittel Butylazetat und Methyläthylketon (Möglichkeit der Enolbildung) nie neutral zu erhalten. Es lag also nahe, zunächst eine Prüfung darüber vorzunehmen, wie weit ein absichtlicher

Säure-Zusatz

die Ergebnisse beeinflussen möchte. Zu diesem Zweck wurden 5proz. Lösungen der Wolle E 950

a) in reinem Methyläthylketon

b) in Methyläthylketon unter Zusatz von 0,2 Proz. Eisessig der vergleichenden Alterung unterworfen. Das Ergebnis ist in Tabelle 11 niedergelegt und läßt tatsächlich erkennen, daß der Säureeinfluß zumindest in der Anfangsphase ein recht erheblicher ist.

Tabelle 11.

Tage bei 60°:	0	6	12	18	30	60
5 Proz. E 950 in Methyläthylketon . . . η_r	193,2	62,87	51,06	41,67	30,98	18,64
5 Proz. E 950 in Methyläthylketon + 0,2 Proz. Eisessig η_r	(169,4)	39,8	31,85	26,89	22,44	14,89

Es war weiterhin naheliegend, vor allem auch den Einfluß von

Sauerstoff

auf den Nitrozellulose-Abbau zu prüfen. Dabei zeigte sich, daß eine von atmosphärischem Sauerstoff befreite und unter Stickstoff gehaltene Lösung gegenüber einer in Gegenwart von Luft gealterten Lösung praktisch kaum einen Unterschied erkennen läßt. Im übrigen ist allerdings bei der Nitrozellulose zu berücksichtigen, daß eine eventuell bei der Erhitzung erfolgende, wenn auch unmeßbar geringe Stickoxyd-Abspaltung die Alterung gegebenenfalls mehr beeinflussen kann als durch Luft-Sauerstoff zu er-

warten ist. H. Staudinger (22) hat denn auch mehrfach auf die Wirkung von selbst außerordentlich geringen und experimentell nicht völlig ausschließbaren Sauerstoffmengen hingewiesen und betont, daß solche theoretisch völlig genügen, um bei der Annahme oxydativer Spaltungen das Molekulargewicht von Makromolekülen stark zu erniedrigen.

Daß Gegenwart von Sauerstoff bzw. von Oxydationsmitteln den Abbau beeinflusst, läßt sich einerseits durch die starke Wirkung von Peroxyd-Zusätzen (Tabelle 12), andererseits durch die Hemmung der Alterung durch Zusätze von Antioxydantien nachweisen (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 12. Beeinflussung der Alterung von Nitrozellulose-Lösungen in Butylazetat bei 60° durch Peroxyd.

Tage bei 60°:	0	12
	η_r	η_r
a) 5 Proz. E 950 in Butylazetat:		
1. ohne weiteren Zusatz	513,2	217,4
2. +0,0484 Proz. Benzoylperoxyd		90,5
b) 2,5 Proz. E 1440 in Butylazetat:		
1. ohne weiteren Zusatz	453,2	192,6
2. +0,0484 Proz. Benzoylperoxyd		64,5

Tabelle 13. Beeinflussung der Alterung von Nitrozellulose-Lösungen bei 60° durch Antioxydantien.

	5 Proz. E 950 in Butylazetat η_r	2,5 Proz. E 1440
I. Nach Herstellung der Lösung	513,2	453,2
II. Nach 12 Tagen bei 60°:		
a) in Luftgegenwart:	217,4	192,6
b) unter N ₂ -Atmosphäre:		
1. ohne weiteren Zusatz . .	218,4	202,1
2. 0,022 Proz. Brenzkatechin	—	366,9
3. 0,044 Proz. Brenzkatechin	297,9	—
4. 0,220 Proz. Brenzkatechin	313,5	407,1
5. 0,440 Proz. Brenzkatechin	314,4	—
6. 0,220 Proz. Hydrochinon .	—	382,6
7. 0,252 Proz. Phloroglucin .	282,7	321,2
8. 0,220 Proz. Resorcin . .	—	318,8
9. 0,276 Proz. Nitranilin . .	178,1	153,8
10. 0,552 Proz. Nitranilin . .	182,5	166,7

Wichtig erscheint die Feststellung, wonach die Viskositätsabnahmen von Nitrozellulose-Lösungen absolut irreversibel sind und auch bei Kühlung auf —25° keine Wiederzunahme erfahren. Mechanische Behandlung der Lösungen ließ keinerlei zusätzliche Effekte erkennen.

Tabelle 14. Alterung von 7,5 Proz. Azetylzellulose in Methylglykolazetat.

Tage bei 60°	ohne Zusatz in Luftgegenwart		+ 0,2 Proz. Eisessig	ohne Zusatz unter Luftausschluß	
	η_r	Centipoisen		η_r	Centipoisen
0	1236,2	1397,4	1396,0	1236,2	1397,4
6	1081,2	1222,2	1184,7		
12	1017,1	1149,7	1040,3		
18	941,0	1063,7	926,8		
30	871,0	984,6	784,9		
60	766,6	866,6	724,3		
90	733,8	829,4	727,4		
120	687,1	776,7	730,4	1258,9	1423,0

c) Alterung von Benzylzellulose-Lösungen.

Da man einen Abbau von Zelluloseketten sowohl im sauren wie im basischen Bereich beobachtet, so ist die Frage aufzuwerfen, ob

b) Alterung von Azetylzellulose-Lösungen.

Die Untersuchung einer 7,5proz. Auflösung von Azetylzellulose⁴⁾ in Methylglykolazetat ergab vor allem, daß die Viskositätsabnahme sehr viel langsamer erfolgt als bei einer etwa gleichviskosen Nitrozelluloselösung. Denn, während sich dabei die absolute Viskosität in 120 Tagen bei 60° nur etwa auf die Hälfte erniedrigt, zeigt eine 10proz. Lösung der Kollodiumwolle E 730 in Butylazetat unter den gleichen äußeren Bedingungen eine fast zwanzigfach stärkere Abnahme (vgl. Tabelle 1). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei der Darstellung der Zelluloseazetate in homogener Phase ein viel stärkerer Abbau der Zellulosekette erfolgt als bei der üblichen Herstellung der Nitrozellulose in heterogener Phase. Infolgedessen kann man Azetylzellulose nur mit verhältnismäßig stark abgebauten Nitrozellulose-Typen vergleichen. Es ist aus diesem Grunde auch verständlich, daß Säurezugabe den Abbau einer Azetylzellulose praktisch nicht beeinflußt (vgl. Tabelle 14). Allerdings zeigte ein Blindversuch, daß die Zugabe von 0,2 Proz. Eisessig zum Lösungsmittel eine allmähliche Erhöhung von dessen Viskosität bedingt (Anfangsdurchlaufzeit: 184,4 Sek., nach 30 Tagen bei 60°: 190,6 Sek.); konsequenterweise könnte dadurch eine gewisse Veränderung des Lösungszustandes der Azetylzellulose herbeigeführt werden. Bei Abwesenheit von Sauerstoff zeigte dagegen die geprüfte Azetylzelluloselösung trotz schwacher Azidität keine Viskositätsabnahme; es liegt also nahe, die in Gegenwart von Luft erfolgte Viskositätsabnahme als die Folge eines oxydativen Abbaues anzusprechen.

neben oxydativer auch hydrolytische Spaltung eintritt oder ob Säure bzw. Alkali bei dem oxydativen Abbau nur beschleunigend wirken. Da die diesbezüglichen Untersuchungsmöglichkeiten

⁴⁾ Cellit L der I. G. Farbenindustrie A.-G.

bei den Zelluloseestern nicht sehr günstig liegen, gewinnen Versuche an Zelluloseäthern ein gewisses Interesse; denn bei Lösungen solcher Äther, namentlich der Benzylzellulose, gelingt nicht nur die Neutralisation der Lösung, ohne daß Ausfällung des Filmbildners eintritt, sondern auch eine — wenn auch begrenzte — alkalische Einstellung der Ansätze. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Benzylzellulosen⁵⁾ durchgeführt, wovon Probe I saure Reaktion zeigte, während Probe II in neutral gewaschener und gereinigter Form zur Anwendung gelangte. Die Lösungen erfuhren je nach ihrer Reaktion

einen mehr oder weniger starken Abbau, der ein weit höheres Ausmaß als bei der Azetylzellulose annahm. Die starke Abhängigkeit der Alterung von den Ansatzverhältnissen ist durch die Gegenüberstellung der Tabelle 15 veranschaulicht. Benzylzellulose I ist infolge ihrer Azidität selbst in reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen völlig löslich, während Benzylzellulose II in reinen Aromaten nur quellbar ist, so daß sauerstoffhaltige Lösungsmittel (Alkohole, Äther oder auch Wasser) zur Erzielung klarer Löslichkeit zugesetzt werden müssen.

Tabelle 15. Alterung von 7,5proz. Benzylzellulose-Lösungen bei 60°.

a) Azidität:	Bz. I in Benzol stark sauer	Bz. II in Xylol/Dioxan 1:1			Bz. II in Xylol/Benzylalkohol 9:1 schwach sauer	
	O ₂ -Gegenwart	O ₂ -Gegenwart	O ₂ -Gegenwart	O ₂ -Ausschluß	O ₂ -Gegenwart	O ₂ -Ausschluß
	Tage bei 60° η_r	η_r	η_r	η_r	η_r	η_r
0	1997	690,0	772,6	772,6	357,5	357,5
12	56,55	76,1	108,2	—	181,4	—
30	38,77	51,1	61,9	118,2	150,1	237,4
b) Alkalität:	alkalisch			schwach alkalisch	stark alkalisch	
	O ₂ -Gegenwart			O ₂ -Gegenwart	O ₂ -Gegenwart	O ₂ -Ausschluß
	η_r			η_r	η_r	η_r
0	782,1			362,4	386,7	386,7
6	481,3			—	—	—
12	176,8*)			353,7	299,6	—
30	72,9*)			351,7	211,3	279,6

*) = sauer geworden.

Die saure Lösung der Benzylzellulose I zeigt anfänglich eine außerordentlich starke Viskositätsabnahme, die diejenige von allen anderen in der vorliegenden Arbeit getätigten Ansätzen übertrifft.

In die Augen fallend ist ferner die weit stärkere Alterung in Xylol/Dioxan als in Xylol/Benzylalkohol und die Tatsache, daß im ersteren Lösungsmittelgemisch eine alkalisch gestellte Lösung nach einiger Zeit nach sauer umschlägt, worauf der Abbau viel schneller weitergeht. Die Ursache dieses Verhaltens liegt im Peroxydgehalt des Äthers begründet, der als O₂-Überträger den Abbau beschleunigt. In Xylol/Benzylalkohol ergab sich in schwach saurer wie in stärker alkalischer Lösung Viskositätsabnahme, die im ersteren Falle etwas stärker ausfällt. Dagegen erfolgt in schwach alkalischer Lösung, selbst in Luftgegenwart, innerhalb 30 Tagen nur eine unbedeutende Viskositätsabnahme.

⁵⁾ Handelsprodukte.

Die abbauende Wirkung der Peroxyde läßt sich wiederum durch Zugabe von Benzolperoxyd leicht nachweisen, wodurch der ohne diesen Zusatz bestehende Unterschied zwischen saurer und schwach alkalischer Lösung praktisch aufgehoben wird (vgl. Tabelle 15a).

Tabelle 15a. Beeinflussung der Alterung von 7,5proz. Lösungen von Benzylzellulose II in Xylol/Benzylalkohol 9:1 bei 60° durch Peroxyd.

Tage bei 60°	0 η_r	30 η_r
a) Schwach sauer:		
1. ohne weiteren Zusatz . .	357,5	150,1
2. +0,0484 Proz. Benzoylperoxyd		141,6
b) Schwach alkalisch:		
1. ohne weiteren Zusatz . .	362,4	351,7
2. +0,0484 Proz. Benzoylperoxyd		145,0*)

*) sauer geworden.

Es ist bereits bei der Besprechung des Verhaltens von Nitrozelluloselösungen auf die alterungshemmende Wirkung von Antioxydantien hingewiesen worden. Ähnliche Ansätze mit Benzylzellulose-Lösungen ergaben in saurer Lösung keine Effekte, wie dies ja auch bei der gewählten Reihe von meist mehrwertigen Phenolen verständlich ist, da diese vorwiegend bei Verlauf der Oxydation über eine peroxydische Stufe die Reaktion hemmen (23). In alkalischer Benzylzellulose-Lösung konnte durch die Zusätze völlige Verhinderung der Alterung erzielt werden, indem die alkalische Auflösung der mehrwertigen Phenole den gelösten Luftsauerstoff verbraucht (Verfärbung und Viskositätszunahme, wenn vor Zugabe der Antioxydantien der Sauerstoff nicht verdrängt wurde). Die Sauerstoffempfindlichkeit dieser Lösungen ist so groß, daß ohne Luftaustschluß schon während der Ausführung der Viskositätsmessungen die Lösungen mehr oder minder schnell verdicken. In ähnlicher Weise ist der Einfluß der Phenole auf die Reife von Viskose von P. Eckert, E. Herr und E. Swatek (24) untersucht worden. Hierbei wurden Viskositätszunahmen (die als Beschleunigung der Reife angesprochen werden) beobachtet, doch ist in dieser Arbeit die Sauerstoffempfindlichkeit der Ansätze nicht berücksichtigt worden.

Die erwähnte Schutzwirkung der geprüften Antioxydantien bei Nitrozellulosen im Gegensatz zu dem Befund an sauren Benzylzellulose-Lösungen ist erklärlich, wenn man annimmt, daß die bei Erhitzung der Nitrozellulose-Lösungen abgespaltenen Spuren Stickoxyd durch die Antioxydantien abgefangen werden.

d) Schlußfolgerungen.

Wenn man die gesamten Alterungserscheinungen an Lösungen von Zellulose-Derivaten überblickt, so ergibt sich, daß dieselben

- 1. irreversibel sind;
- 2. durch mechanische Behandlung nicht beeinflusst werden;
- 3. starke Temperaturabhängigkeit zeigen;
- 4. dagegen von der Konzentration unabhängig bleiben;
- 5. reaktionskinetisch betrachtet zu dem Ergebnis führen, daß in gleichen Zeiten gleich viele Bindungen gesprengt werden. Damit führt die Alterung in Lösung zum gleichen Abbau wie die Hitze-Druckkochung von Nitrozellulose in heterogener Phase. Die demzufolge wahrscheinlich gemachte Annahme des Abbaues von Hauptvalenzketten bei der Alterung wird gestützt durch

den Nachweis, daß die Viskositätsabnahmen außerdem:

- 6. die Einwirkung von Luftsauerstoff oder von sonstigen Oxydantien voraussetzen;
- 7. besonders stark im sauren Bereich, etwas weniger stark im alkalischen Bereich, am geringsten am Neutralpunkt erfolgen.

Nachdem als Ursache der Viskositätsabnahme von Zelluloseestern und -äthern ein chemischer Eingriff nachgewiesen wurde, lag die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Kettenspaltung nahe. Bevor jedoch in die hierauf bezüglichen Erörterungen eingetreten wird, seien erst noch die Alterungserscheinungen von Lösungen einiger auf dem Lack- und Kunststoff-Gebiete wichtiger Vertreter der auf der Grundlage von Vinylverbindungen aufgebauten Hochpolymeren angeführt.

II. Alterung von Vinylverbindungen.

a) Ungesättigte, polymere Kohlenwasserstoffe: Kautschuk.

Als Beispiel eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes wurde Naturkautschuk (Crêpe) herangezogen, von dem bekannt ist, daß er durch thermische, mechanische und namentlich durch oxydative Beeinflussung einen Abbau erfährt (25). Im vorliegenden Fall interessierte in erster Linie das Verhalten in einem als indifferent anzusehenden Lösungsmittel (Benzol) gegenüber dem Verhalten in einem solchen Lösungsmittel, das, wie Tetralin, Peroxyde bildet, also zutretenden Sauerstoff zu aktivieren vermag. An sich ist, wie die Versuche gezeigt haben, der Lösezustand des benutzten Crêpe-Kautschuks in Tetralin dem des Lösezustandes in Benzol nachstehend. Der oxydative Abbau bedingt in diesen Verhältnissen indes äußerst schnell einen Ausgleich, so daß schon nach 6 Tagen Alterung bei 60° die relative Viskosität der Tetralinlösung auf ein Drittel des für die Benzollösung nach gleicher Zeit und un-

Tabelle 16. Alterung von Kautschuk-Lösungen.

Tage bei 60°	2 Proz. Crêpe-Kautschuk in		1 Proz. Crêpe-Kautschuk in
	Benzol η_r	Tetralin η_r	Tetralin η_r
0	248,0	297,1	16,55
6	196,2	64,8	9,93
12	124,3	28,9	7,92
18	105,7	17,0	6,66
30	73,1	8,35	5,09
60	54,0	—	3,46
90	42,4	—	2,53
120	33,9	—	2,22

Soeben erschien:

Laboratoriumsbuch für den Lebensmitteldhemiker

Von

Prof. Dr. A. Beythien

früher Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes
der Stadt Dresden

2., völlig neubearbeitete Auflage

XXIV, 602 Seiten, mit 15 Abbildungen und zahlreichen Tabellen

Preis RM. 38.—, in Leinen gebunden RM. 40.—

In kurzer, klarer Form vermittelt der Verfasser in der 2., völlig neubearbeiteten Auflage seines Werkes die erprobten Methoden der Lebensmitteluntersuchung und die für den Lebensmittelchemiker unentbehrlichen Vorschriften unter Berücksichtigung der neuesten Ergebnisse aus Wissenschaft, Gesetzgebung und Rechtsprechung.

Für die Zwecke der amtlichen Lebensmittelkontrolle wird eingehend hingewiesen, auf welche Arten der Verfälschung und Zersetzung besonders zu achten ist. Daneben sind auch die Arbeitsweisen der zahlreichen anderen Aufgaben hygienischer und technischer Art ausführlich dargestellt. Die chemisch-physikalischen Untersuchungsmethoden finden besondere Beachtung. Sie sind so eingehend mitgeteilt, daß sich praktisch danach arbeiten läßt. Es wurde auch das in- und ausländische einschlägige Schrifttum gebührend berücksichtigt.

Zweifellos wird die Neuauflage ihren bevorzugten Platz in den behördlichen und privaten Untersuchungsämtern sowie den Laboratorien der Industrie und des Handels, den zuständigen Stellen der Wehrmacht behaupten und darüber hinaus auch als Lehrbuch ein zuverlässiger Wegweiser sein.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

August 1939

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Aus dem Inhalt (Hauptkapitel):

- I. Fleisch:** Feststellung der quantitativen Zusammensetzung (Nährwert) - Feststellung der Abstammung des Fleisches - Prüfung auf fremde Zusätze - Prüfung auf Zersetzungserscheinungen (Verdorbenheit)
- II. Wurstwaren**
- III. Fleischedextrakt, Fleischedepton, Würzen, Fleischbrühwürfel**
- IV. Fleischsail**
- V. Fischwaren, Krebskonserven, Muscheln**
- VI. Eier und Eikonserven**
- VII. Milch - Rahm (Sahne)**
- VIII. Milchkonserven (kondensierte Milch, Trockenmilch)**
- IX. Käse**
- X. Speisefette und Speiseöle:** Allgemeiner Teil: Physikalische Methoden - Chemische Methoden - Allgemeine Methoden des Fleischbeschaugesetzes - Prüfung auf Verdorbenheit. - Besonderer Teil: Butter - Margarine - Schweineschmalz - Andere tierische Fette - Kunstspeisefett - Kokosfett - Speiseöle - Gehärtete Öle
- XI. Getreidekörner und Leguminosensamen**
- XII. Mehl, Grieß und andere Mahlprodukte**
- XIII. Brot und andere Backwaren**
- XIV. Teigwaren**
- XV. Preßhefe - Backpulver**
- XVI. Gemüse und Wurzelgewächse - Gemüsekonserven**
- XVII. Frisches Obst und Trockenobst**
- XVIII. Obstsäfte - Apfelpflaum (Apfelpflaum), Obstkraut**
- XIX. Obstsirupe und Obstgelees**
- XX. Konfitüren (Jams) und Marmeladen**
- XXI. Obstsüßmoste, Obstdicksäfte, Obstgetränke, Limonaden**
- XXII. Honig - Bienenwachs**
- XXIII. Zucker und Zuckerwaren:** Allgemeiner Teil (Bestimmung und Trennung der einzelnen Zuckerarten): Polarisationsmethode - Oxydationsmethoden (Phenylhydrazinmethoden - Gärmethode - Klärung der Zuckerlösungen) - Bestimmung der einzelnen Zuckerarten nebeneinander. - Besonderer Teil (Untersuchung der einzelnen Warengattungen): Rohr- oder Rübenzucker - Stärkezucker und Stärkesirup - Milchkucker - Malzextrakt - Zuckerwaren
- XXIV. Künstliche Süßstoffe**
- XXV. Bier - Hopfenanalyse**
- XXVI. Wein**
- XXVII. Branntweine und Liköre**
- XXVIII. Essig und Essigessenz:** Allgemeine Untersuchungsmethoden - Besondere Methoden für Wein-, Obst- und Bieressig - Unterscheidung von Gärungessig und Essenzessig - Nachweis von denaturiertem Spiritus
- XXIX. Gewürze:** Allgemeine Untersuchungsmethoden - Besondere Methoden für einzelne Gewürze

XXX. Kaffee und Kaffeeersatz

XXXI. Tee

XXXII. Kakao und Schokolade

XXXIII. Tabak

XXXIV. Wasser

XXXV. Luft

XXXVI. Bedarfsgegenstände: Metallene Bedarfsgegenstände - Geschirre aus Porzellan, Ton, emailliertem Metall - Gegenstände aus Kautschuk - Farben und gefärbte Lebensmittel - Kinderspielzeug aus Holz, Wachsguß usw. - Papier und Bedarfsgegenstände aus Papier - Gewebe und Gespinste - Kosmetische Mittel, Seife und Waschmittel - Petroleum, Kerzen, Zündwaren.

XXXVII. Ausmittlung von Giften: Vorprüfung - Hauptprüfung
Tabellenanhang - Sachregister

Aus einigen Urteilen über die 1. Auflage:

In seiner 30jährigen praktischen Tätigkeit als Leiter des Dresdner Untersuchungsamtes hat der Verf. reiche Erfahrungen gesammelt, und er bietet diese den Fachgenossen in der überaus klaren, einfachen und ansprechenden Form dar. Das Laboratoriumsbuch hat bereits in der kurzen Zeit seit seinem Erscheinen in den praktischen Laboratorien der Nahrungsmitteluntersuchungsämter eine weite Verbreitung gefunden. Es kann auch allen Studierenden der Nahrungsmittelchemie zur Vorbereitung auf die Hauptprüfung bestens empfohlen werden.

Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel.

Durch die Klarheit und abgekürzte Form der Darstellung ist das vorliegende Werk ein Laboratoriumsbuch im besten Sinne des Wortes, das wohl bald in keinem Untersuchungsinstitut fehlen wird.

Chemiker-Zeitung.

Wie bei der reichen Erfahrung des Direktors des Dresdner Untersuchungsamtes zu erwarten war, liegt ein Werk vor, das auf allen Gebieten der heute so ausgedehnten und oft recht schwierigen Lebensmitteluntersuchung als zuverlässiger Führer sich bewähren wird.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Die reichen und vielseitigen persönlichen Erfahrungen des bei der Entwicklung der Nahrungsmittelchemie seit vielen Jahren führenden Verfassers lassen ihn, wie kaum einen anderen, berufen erscheinen zur Herausgabe eines solchen Werkes, das in erster Linie als Hilfsbuch bei der praktischen Nahrungsmitteluntersuchung bestimmt ist. Dasselbe zeichnet sich durch eine gleich gründliche Behandlung aller verschiedenen Lebensmittel aus, läßt überall erkennen, daß die Angaben auf reicher Erfahrung beruhen, und dürfte sich daher in allen Fällen als ein zuverlässiger Ratgeber bewähren.

Zeitschrift für analytische Chemie.

Referent hat sich durch eigene Anschauung überzeugt, daß das Werk tatsächlich das hält, was im Titel zum Ausdruck kommt: nämlich ein unbedingt zuverlässiger Ratgeber beim Gebrauche im Laboratorium zu sein, weshalb die Anschaffung dieses Buches allen Interessenten auf das wärmste zu empfehlen ist.

Pharmazeutische Monatshefte.

Das Buch von Beythien sollte jedem praktisch arbeitenden Nahrungsmittelchemiker zur Hand sein.

Konserven-Zeitung.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Unsere Lebensmittel

und ihre Veränderungen. Mit einer Darstellung der Lehre von der Kochwissenschaft. Von Ober-Reg.-Rat Dr. Wilhelm Ziegelmayr, Berlin. Mit 250 Versuchen für Kurse und Unterricht. Für Aerzte, Chemiker, Lehrer, Krankenanstalten und Diätküchen, Landwirtschaft und Nahrungsmittelindustrie. XVI, 322 S., mit 43 Abb. und 57 Tab. (1933) Preis geb. RM. 6.—

Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung

Eine Darstellung der ernährungswirtschaftlichen und ernährungswissenschaftlichen Aufgaben unserer Zeit. Von Dr. Wilhelm Ziegelmayr, Ober-Regierungsrat im Reichskriegsministerium, Berlin. Unter Mitwirkung von Dr. Heinrich Pabst, Reichsnährstand, Berlin. 3., verbesserte Auflage. XII, 317 S., mit 8 Abb. und zahlreichen Tabellen. (1939) Preis RM. 11.—, geb. RM. 12.—

Soldatenernährung und Gemeinschaftsverpfllegung

Von Generalarzt und Korpsarzt Dr. W. Kittel, Oberfeldarzt Dr. W. Schreiber und Ober-Reg.-Rat Dr. W. Ziegelmayr. VIII, 337 S., mit 57 Abb. im Text und auf 1 farb. Tafel. Preis geb. etwa RM. 6.—. (Erscheint in Kürze)

Entwertung unserer Lebensmittel?

Veränderungen der Lebensmittel bei der Gewinnung und Zubereitung. Mit allgemeinen Angaben über die wichtigsten Lebensmittel. Im Anhang: Die Schulungsrichtlinien für Volksernährung. Bearb. v. d. Reichsarbeitsgemeinschaft f. Volksernähr. (Schriftenreihe d. Reichsarbeitsgemeinschaft f. Volksernähr., Heft 2.) 36 S. (1936) Preis RM. —.50

Lebensmittel und Rohstoffe vom Wal

Bearb. v. d. Reichsarbeitsgemeinschaft f. Volksernähr. (Schriftenreihe d. Reichsarbeitsgemeinschaft für Volksernähr. b. Reichsausschuß für Volksgesundheitsdienst, Heft 9.) 40 S., mit 2 Abb. (1939) Preis RM. —.50

Autenrieth-Rojahn: Quantitative Chemische Analyse

Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandten Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches, zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. Von Dr. C. A. Rojahn †, weil. o. Prof. der Pharmazeutischen Chemie u. Nahrungsmittelchemie in Halle a. S. Durchgesehen von o. Prof. Dr. O. Keller, Direktor d. Anstalt f. Pharmazie u. Lebensmittelchemie d. Univ. Jena. 6., verbesserte Auflage. XV, 256 S., mit 14 Abb. (1939) Preis geb. RM. 11.—

Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse

nebst Abriß der Grundlagen der allgemeinen Chemie. Zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. 3., völlig umgearbeitete Auflage von Dr. C. A. Rojahn †, weil. o. Prof. der Pharmazeutischen Chemie u. Nahrungsmittelchemie in Halle a. S. VI, 233 S., mit 12 Abb. (1935) Preis geb. RM. 10.—

Einleitung in die chemische Analyse

Von Prof. Dr. L. Medicus

Band I: Qualitative Analyse. 22. u. 23., verbesserte Auflage. Bearbeitet von Dr. K. Richter. X, 135 S., mit 3 Abb. (1931) Preis kart. RM. 5.—

Band II: Maßanalyse. 11., verbesserte u. vermehrte Auflage. Bearbeitet von Dr. Paul F. Schmidt. XII, 219 S., mit 7 Abb. (1922) Preis kart. RM. 3.60 (12. Auflage in Vorbereitung.)

Band III: Gewichtsanalyse. 7., verbesserte Auflage. Durchgesehen von Dr. Paul F. Schmidt. VIII, 228 S., mit 8 Abb. (1922) Preis kart. RM. 3.60

Band IV: Technisch-chemische Analyse. 3., vollst. umgearb. Auflage. Bearbeitet von Dr. H. Töpelmann. XII, 172 S., mit 23 Abb. (1931) Preis kart. RM. 6.—

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Quantitative Analyse

Von Geh. Bergrat Prof. Dr. **Otto Brunck**, Bergakademie Freiberg. VIII, 223 S., mit 8 Abb. (1936) Preis geb. RM. 9.—

Optische Messungen des Chemikers und Mediziners

Von Dr. **Fritz Löwe**, Jena. 2., neubearbeitete und erweiterte Aufl. (*Technische Fortschrittsberichte*, Bd. 6.) XII, 205 S., mit 58 Abb., 4 Spektraltafeln und zahlreichen Tabellen. (1933) Preis RM. 9.—, geb. RM. 10.—. (3. Aufl. in Vorbereitung.)

Chemische Reaktionen des Deutschen Arzneibuches 6

I. Teil. Von o. Prof. Dr. **K. H. Bauer**, Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Univers. Leipzig. (*Die Lehrapotheke*, Bd. 1.) VIII, 50 S. (1938) Preis kart. RM. 2.50

Maßanalytische Methoden des Deutschen Arzneibuches 6

Von o. Prof. Dr. **K. H. Bauer**, Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Univers. Leipzig. (*Die Lehrapotheke*, Bd. 2.) VIII, 40 S. (1939) Preis kart. RM. 2.—

Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse

Von Prof. Dr. **Erich Müller**, Technische Hochschule Dresden. 5., verbesserte und vermehrte Auflage. XX, 276 S., mit 92 Abb. (1932) Preis RM. 14.50, geb. RM. 16.—

Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie

Von Geh. Rat Prof. Dr. **Wilhelm Ostwald**. 7. Auflage. XII, 238 S., mit 3 Abb. (1920) Preis kart. RM. 4.50

Anleitung für das Praktikum in der Gewichtsanalyse

Von Prof. Dr. **R. Weinland**. 3., vermehrte und verbesserte Auflage. VIII, 132 S., mit 3 Abb. (1925) Preis RM. 5.40

Kurze Einführung in die Galenische Pharmazie

Unter besonderer Berücksichtigung des Deutschen Arzneibuches. Von Dr. **Hans Wojahn**, Dozent für pharmazeutische Chemie an der Universität Kiel. VIII, 184 S. mit 6 Abb. im Text. (1938) Preis geb. RM. 10.—

Einführung in die organisch-präparative Pharmazeut. Chemie

Mit einem Anhang: **Einführung in die chemische Arzneimittelanalyse**. Von Prof. Dr. **K. Winterfeld**, Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Univ. Freiburg i. Br. VIII, 272 S., mit 65 Abb. im Text. (1937) Preis RM. 9.80, geb. RM. 11.—

Leitfaden für den pharmazeutischen Unterricht

Von Dr. **Conrad Stich**, Apotheker und Nahrungsmittelchemiker, Leipzig. 2., vollständig umgearbeitete und erweiterte Auflage. VIII, 132 S. (1935) Preis RM. 4.50

Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland

Zeitschrift für wissenschaftliche, praktische und geschäftliche Interessen der Pharmazie. Gegründet 1859 von Dr. **H. Hager**. Herausgegeben von Prof. Dr. **K. H. Bauer**, Leipzig. Erscheint wöchentlich. Abonnementspreis vierteljährlich RM. 5.—

Die Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel

Von Dr. **Julius Schüle**, München. 2., umgearbeitete und erweiterte Auflage. (*Technische Fortschrittsberichte*, Bd. 35.) VIII, 262 S., mit 22 Abb. im Text. (1938) Preis RM. 11.—, geb. RM. 12.—

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Remsen-Reihlen: Einleitung in das Studium der Chemie

10., neubearbeitete und neu herausgegebene Auflage von Dr. **Hans Reihlen**, a. o. Prof. a. d. Univers. Tübingen. XV, 324 S., mit 59 Abb. und 4 Taf. (1939) Preis geb. RM. 10.—

Grundlagen der allgemeinen Chemie

Von Prof. Dr. **C. A. Rojahn**. (Sonderdruck aus *Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse*, 3. Aufl.) IV, 69 S. 6 Abb. (1934) Preis RM. 3.—

Anorganisch-chemisches Praktikum

Für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer. Von Dr. **Wilhelm Manchot**, Geh. Reg.-Rat, o. Professor und Leiter des anorganischen Instituts der Technischen Hochschule München, o. Mitglied der Bayer. Akademie der Wissenschaften in München. VIII, 103 S. 15. Abb. (1935) Preis RM. 4.30

Diätetik

Die Ernährung des Gesunden und des Kranken. Von Prof. Dr. **Wilhelm Heupke**, Oberarzt an der Medizin. Univ.-Poliklinik Frankfurt a. M. (*Medizinische Praxis*, Bd. 20.) XII, 192 S. 2., völlig neubearbeitete Auflage. Erscheint demnächst. Preis RM. 9.50, geb. RM. 10.80

Ergebnisse der physikalisch-diätetischen Therapie

In Gemeinschaft mit Prof. Dr. **W. Heupke**, Oberarzt an der Med. Univ.-Poliklinik Frankfurt a. M., Hofrat Dr. **J. Kowarschik**, Primararzt und Vorstand des Inst. für physikal. Heilmethoden im Krankenhaus der Stadt Wien, Doz. Dr. **J. Kühnau**, Direktor d. Städt. Forschungs-Inst. f. Bäderkunde u. Rheumaheilanstalt Wiesbaden, herausgegeben von Prof. Dr. **H. Lampert**, Direktor d. Univ.-Inst. f. physikal. Therapie, Frankfurt a. M., und des Univ.-Inst. f. Quellenforschung u. Bäderlehre, Bad Homburg v. d. H.

Erscheint zwanglos; jährlich etwa 1—2 Bände. Jeder Band umfaßt etwa 300 Seiten mit zahlreichen Abb. Preis jedes Bandes etwa RM. 25.—

Die Arbeitstherapie der Zuckerkranken

Von Prof. Dr. **G. Katsch**, Direktor der Medizin. Univ.-Klinik in Greifswald und des Deutschen Diabetikerheims in Garz auf Rügen. (Sonderausgabe aus: *Ergebnisse der physikalisch-diätetischen Therapie*, Bd. I.) VII, 35 S., mit 3 Abb. (1939) Preis kart. RM. 2.50

Der Vitaminhaushalt in der Schwangerschaft

Mit besonderer Berücksichtigung der Vitamine A und C. Von Dr. med. **Gerhard Gaetgens**, Universitätsfrauenklinik zu Leipzig. (*Medizinische Praxis*, Bd. 24.) X, 161 S., mit 21 Abb. (1937) Preis RM. 12.—, geb. RM. 13.20

Grundlagen der Schwangeren-Ernährung

Praktische Richtlinien und Vorschläge für eine diätetische Gesundheitsführung der Schwangeren. Von Dr. med. **G. Gaetgens**, Univ.-Frauenklinik Leipzig. (Erscheint Herbst 1939)

Die Verwendung der Sojabohne in der Heilkost

Ein Kochbuch für Aerzte und Kranke. Von Prof. Dr. **Fritz Schellong**, Vorstand des öffentlichen Krankenhauses Speyerershof in Heidelberg. Unter Mitarbeit von **Madeleine Kaestner**, Diätküchenleiterin. IV, 37 S. (1935) Preis kart. RM. 1.60

Kochkunst und Küdentechnik

Für Groß- und Kleinbetrieb, zur Ernährung Gesunder und Kranker. Von **Hildegard Schneider**, Leiterin der Diätschule und Diätküche am Rudolf-Heß-Krankenhaus Dresden. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **L. R. Grote**, Leit. Arzt der Medizin. Klinik des Rudolf-Heß-Krankenhauses Dresden. VIII, 70 S. (1937) Preis kart. RM. 3.—

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Druck von Lippert & Co. G.m.b.H., Naumburg (Saale)

Zu 1. Als Peroxyd wurde Benzoylsuperoxyd verwendet, das als Oxydations- und Polymerisationsmittel fungieren kann. Dieses wurde folgenden Lösungen zugesetzt:

1. Lösung von 10 Proz. Polyvinylchlorid in Methylanon; die Lösung war bereits 120 Tage auf 60° vorerwärmt gewesen und war viskositätskonstant (vgl. Tabelle 18).

2. Lösung von 10 Proz. Polyvinylazetat (Movilith HX) in Butylazetat; diese Lösung hatte bei Prüfung für sich keine Veränderung gezeigt (vgl. Tabelle 19).

3. Lösung von 5 Proz. Polystyrol in Xylol (frisch bereitet).

Die betreffenden Lösungen wurden mit je 0,05 Proz. Benzoylsuperoxyd versetzt und dann einer Alterung bei 60° während 30 Tagen unterworfen (Tabelle 20). Dabei ergab sich, daß Polyvinylchlorid und Polyvinylazetat praktisch stabil bleiben. Dagegen ist der Einfluß des Benzoylsuperoxyds beim Polystyrol ein ganz offensichtlicher. Trotzdem das Benzoylsuperoxyd gegenüber den monomeren Vinylverbindungen als Polymerisationskatalysator wirkt, lassen die vorliegenden Versuche keine Polymerisationseffekte erkennen, was im Einklang mit der Auffassung steht, daß die Peroxyde nur die erste Stufe (Keimbildung) der Polymerisation (27) beeinflussen.

Tabelle 20.

Tage bei 60°	10 Proz. Polyvinylchlorid N in Methylanon (vorgealtert)		10 Proz. Movilith HX in Butylazetat		5 Proz. Polystyrol in Xylol	
	ohne Zusatz	+0,05 Proz. Benzoylsup. Abbau	ohne Zusatz	+0,05 Proz. Benzoylsup. Abbau	ohne Zusatz	+0,05 Proz. Benzoylsup. Abbau
12	0	1 Proz.	0,4 Proz.	1,5 Proz.	7,6 Proz.	46 Proz.
30	0	1 Proz.	0,4 Proz.	3,2 Proz.	10,3 Proz.	66 Proz.

Zu 2. Nachdem oxydative Beeinflussung als eine maßgebliche Ursache der Alterungserscheinungen nachgewiesen war, interessierte, wieweit die betreffenden Abbauprozesse durch sogenannte Antioxydantien verhindert werden möchten. Relativ eindeutig ist der Einfluß entsprechender Stoffe, die zumeist der Gruppe der Phenole angehören (28), gegenüber der Autoxydation fetter Öle. Dabei ist der Prozeß wahrscheinlich im Sinne des folgenden Schemas aufzufassen, d. h. das antioxygene Produkt (B) bildet durch Umsetzung mit einem primär entstehenden Moloxyd des autoxydationsfähigen Körpers (A) ein Oxyd, das sich mit dem durch Abbau des Moloxyds entstehenden Oxyd unter Regenerierung von freiem O₂ umsetzt:



Durch Versuche von J. Scheiber und A. Naltsas (23) ist im einzelnen festgestellt, welchen Wirkungsgrad verschiedene Phenole gegenüber in Autoxydation befindlichem Leinöl auszuüben vermögen. Dabei ergab sich eine Wirkungsreihe, an deren Spitze Polyphenole wie Brenzkatechin, Pyrogallol, Hydrochinon und Phloroglucin zu setzen sind, während Resorcin einen deutlich abgeschwächten Effekt zeigt.

Gemäß den Versuchen von Breitenbach und Mitarbeitern (29) vermögen Phenole insbesondere auch die Polymerisation solcher Stoffe zu unterbinden, bei denen labile Sauerstoffver-

bindungen und speziell auch die eigenen Autoxydationsprodukte die Fähigkeit aufweisen, als Polymerisationskatalysatoren zu fungieren. Die Wirkung der Antioxydantien dürfte dabei offenbar eine ähnliche sein, wie durch das vorerwähnte Schema zum Ausdruck gebracht wird. Wenn aber die Zusätze von Phenolen die Entstehung einer zur Herbeiführung von Polymerisation zureichenden Peroxydmenge verhindern können, dann sollten sie auch in der Lage sein, einen im Wege der Oxydation herbeigeführten Kettenabbau hintanzuhalten.

Die Versuche wurden unter Zugrundelegung 5proz. Lösungen von Polystyrol in Xylol durchgeführt, denen zur Beschleunigung des Abbaus (vgl. Tabelle 20)

a) 0,04 Proz. bzw.

b) 0,05 Proz. Benzoylsuperoxyd zugesetzt worden waren.

Diese Lösungen wurden für sich bzw. nach Zusatz verschiedener Phenolprodukte (bzw. zum Vergleich p-Nitranilin) je 12 Tage bei 60° gealtert. Anschließend wurden die Viskositätsabnahmen bestimmt, deren Ausmaße, ausgedrückt in Prozenten, aus Tabelle 21 hervorgehen.

Die Versuche zeigen, daß nur Brenzkatechin den depolymerisierenden Einfluß des Peroxydes völlig zu unterbinden vermag, während die übrigen Polyphenole und p-Nitralin eine nur beschränkte Wirkung ausüben. Auffallend ist, daß die Wirkung im übrigen mit steigendem Zusatz

Tabelle 21. Hemmung der Depolymerisation von Polystyrol-Lösungen durch Antioxydantien.

Ansätze 12 Tage auf 60° erhitzt.

	Viskositätsabnahme	
	a-Reihe Proz.	b-Reihe Proz.
ohne Antikatalysator	38,0	46,3
0,022 Proz. Brenzkatechin . .	—	0,4
0,044 Proz. Brenzkatechin . .	2,2	2,1
0,088 Proz. Brenzkatechin . .	5,5	—
0,176 Proz. Brenzkatechin . .	17,5	19,5
0,352 Proz. Brenzkatechin . .	23,8	—
0,022 Proz. Hydrochinon . . .	—	20,0
0,044 Proz. Hydrochinon . . .	16,5	24,1
0,176 Proz. Hydrochinon . . .	—	27,4
0,022 Proz. Resorcin	—	26,0
0,044 Proz. Resorcin	16,4	28,5
0,176 Proz. Resorcin	22,4	—
0,025 Proz. Pyrogallol	—	36,2
0,051 Proz. Pyrogallol	—	41,0
0,028 Proz. p-Nitranilin . . .	—	36,5
0,110 Proz. p-Nitranilin . . .	—	37,1

von Antioxydants eher abgeschwächt wird. Das deutet auf Überlagerung des Schutzborganges durch eine Sekundärreaktion. Tatsächlich muß denn auch angenommen werden, daß die verschiedenen Phenole nicht nur als Antioxydantien, sondern auch als Depolymerisationsmittel wirken, wofür die in Tabelle 22 angegebenen Werte einen Beleg erbringen. Infolgedessen wird es verständlich, daß die von Scheiber und Naltsas (23) an Hand der Leinöltrocknung festgestellte Wirkungsreihe der einzelnen Antioxydantien, die gemäß den

Tabelle 22. Beeinflussung der Alterung 5proz. Lösungen von Polystyrol in Xylol durch mehrwertige Phenole.

	Viskositätsabnahme
ohne Zusatz	6,2 Proz.
0,176 Proz. Brenzkatechin	19,8 Proz.
0,176 Proz. Resorcin	21,2 Proz.
0,202 Proz. Pyrogallol	19,0 Proz.

Tabelle 23. Qualitative Beurteilung der Oxyphenole als Antioxydantien.

	Leinöl- Trocknung (Scheiber u. Naltsas) (23)	Balata- Alterung (Staudinger) (30)	Polystyrol- Alterung (Wehr)	NC- Alterung (Wehr)
Brenzkatechin . .	1	2	1	1
Pyrogallol . . .	2	4	4	—
Hydrochinon . .	3	1	2	2
Phloroglucin . .	4	—	(unlös.)	3
Resorcin	5	3	3	4
(p-Nitranilin) . .	6	—	4	5

vorerwähnten Versuchen auch dem Einfluß der Zusätze bei der Nitrozellulose-Alterung ungefähr entspricht (S. 192), gegenüber dem Abbau von Balata (30) und Polystyrol eine gewisse Verschiebung erfährt (vgl. Tabelle 23).

Die Alterungsvorgänge bei hochpolymeren Stoffen werden schließlich noch durch das Maß der Lichteinwirkung bestimmt, indem besonders der kurzwellige Teil des Spektrums (31) stärkere Wirkungen verursacht. Diesem Einfluß kommt allerdings normalerweise für die Lösungen der Polymeren nur geringe Bedeutung zu. Dagegen muß für den Filmzustand gerade auch die Ultraviolett-(Sonnen-)Bestrahlung als einer der wesentlichen Faktoren der alternd (zerstörend) wirkenden atmosphärischen Einflüsse angesehen werden.

Im übrigen erkennt man, daß die gesättigten künstlichen Polymeren praktisch als alterungsbeständig gelten können. Dagegen ist die Alterungsneigung des Naturkautschuks dessen größter Nachteil, der nur durch mehr oder minder weitgehende Vulkanisation, d. h. Vernetzung der Ketten unter teilweiser Aufhebung von Doppelbindungen sowie durch Verwendung von Alterungsschutzmitteln, ausreichend aufgehoben werden kann. Beim synthetischen Kautschuk ist demgegenüber von vornherein eine größere Alterungsbeständigkeit gegeben, da dieser bereits bei der Herstellung eine teilweise Vernetzung erfährt.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Alterungsbefunde sowohl bei den Vinylpolymerisaten wie bei den Zellulose-Derivaten erwiesen haben, daß das Ausmaß der Erscheinung, wie sie bei der praktischen Verwendung der Produkte eintreten kann, durch folgende Faktoren bestimmt wird:

1. vom Sättigungszustand der Stoffe, indem hiervon die Empfindlichkeit gegen den molekularen Sauerstoff abhängt;
2. vom Polymerisationsgrad, indem dieser die Beständigkeit gegen mechanisches und thermisches Cracken sowie gegen chemische Aufspaltung der Kettenmoleküle beeinflusst;
3. von der Temperatur;
4. vom Licht;
5. von Verunreinigungen, wie Säuren, Alkalien, Katalysatoren, Oxydantien und Antioxydantien.

III. Abhängigkeit der Filmfestigkeiten von der Alterung.

Parallel mit der Untersuchung der Frage nach dem Ausmaß der Alterungserscheinungen, deren Ursachen und deren möglichen Beeinflussungen war zu prüfen, inwieweit nunmehr auch die mecha-

mechanischen Eigenschaften der Hochpolymeren durch den Viskositätsabfall der Lösungen eine Änderung erfahren. Während die Untersuchung des Lösungszustandes dieser als Filmbildner wichtigen Stoffe zu Aussagen über die Verarbeitungsfähigkeit eines Systems als Anstrichmittel führt, erlaubt erst die

Filmprüfung

den eigentlichen Materialwert als solchen zu ermitteln. Alle hier in Betracht kommenden Stoffe gehören zur Klasse der direkten Filmbildner, bei denen der Übergang von der kolloiden Lösung zum festen Aggregatzustand bzw. zum Film kontinuierlich, d. h. durch Konzentrierung bis zum lösungsmittelfreien Gel erfolgt (32). Obwohl diese Vorgänge im wesentlichen als physikalische aufzufassen sind, ist ihr Ablauf doch wesentlich für die Erzielung gewisser Filmeigenschaften, insbesondere für Glanz, Porenfreiheit, gegebenenfalls auch Haftfestigkeit usw. Daneben aber spielt bei jedem Filmbildner aus der Gruppe der Hochpolymeren die Kettenlänge eine maßgebliche Rolle in bezug auf eine Reihe von wichtigen mechanischen Qualitäten, von denen namentlich die Reißfestigkeit, die Dehnung und die Falz- oder Knickzahl im Vordergrund stehen.

Es ist infolgedessen die Frage aufzuwerfen, wieweit die Alterungseinflüsse, die sich bei den Lösungen eines entsprechenden Filmbildners geltend machen, in bezug auf die mechanischen Qualitäten der jeweils erzielbaren Filme auswirken werden. Von vornherein ist dabei zu erwarten, daß mit zunehmender Alterung bzw. mit abnehmender Viskosität der Ausgangslösung die Filmeigenschaften eine Verschlechterung erfahren werden. Es ist daher praktisch von erheblicher Bedeutung, über das Ausmaß dieser Qualitätsminderung ein möglichst zutreffendes Urteil zu erlangen, um so mehr, da man im Hinblick auf die besseren Filmqualitäten besonders hochpolymerer Produkte vielfach eine Reihe von Verarbeitungsschwierigkeiten in Kauf zu nehmen geneigt ist, was natürlich überflüssig sein würde, wenn die erhofften Vorteile schon nach relativ kurzer Zeit (also z. B. innerhalb der für Lacke üblichen Lagerungszeit) verlorengehen.

Zur näheren Prüfung der gegebenen Verhältnisse wurden entsprechende Versuche unter Zugrundelegung der verschiedenen polymerhomo-

Nitrozellulose-Typen

durchgeführt. Die Wahl der Kollodiumwollen ist dabei insofern besonders berechtigt, weil sie einmal bis heute die wichtigsten Filmbildner von

Kettenstruktur darstellen und zum anderen in einem besonders großen und besonders konstanten, wohl Abstufen (1) Viskositätsbereich zur Verfügung stehen.

Notwendig war zunächst die Feststellung des verhältnismäßigen Zusammenhanges zwischen den Viskositäten (bzw. den „Molekulargewichten“) der regulären, d. h. nicht gealterten Produkte und ihren mechanischen Filmeigenschaften. Wenn auch einige Forscher (33) eine solche Abhängigkeit — meist auf unzureichender experimenteller Grundlage — in Abrede stellen, so kann doch ein solcher Zusammenhang durchaus erwartet werden und ist auch erst neuerdings wieder durch die Arbeit von Wolf und Fritze (34) eindeutig bewiesen worden.

Erste Versuchsreihe.

Da der Einfluß der Lösungsmittel (35), des Verdunstungsverlaufes (36), d. h. des Filmbildungsvorganges (37) selbst, sowie der Lösungsmittelrestbeladung (37) und der Prüfmethode (38) auf die absoluten Filmfestigkeitswerte hinreichend bekannt ist und es außerdem nicht auf die Erzielung von Höchstwerten, sondern nur auf Vergleichswerte ankam, so wurde ursprünglich für die Filmherstellung und Prüfung die in der Praxis übliche Methode angewandt. Diese besteht darin, daß die auf eine Glasplatte gegossenen Filme sofort bei 60° während 30 Minuten getrocknet werden, worauf man sie abzieht und nun weitere 20 Stunden bei 60° trocknet. Es zeigte sich (Tabelle 24), daß die aus ungealterten Lösungen erzielten Filme der hochviskosen Typen (E 950 bis E 1440) keine wesentlichen Differenzen in den Festigkeitswerten erkennen ließen. Dementsprechend erwies sich auch bei diesen Versuchen die Filmfestigkeit einer beispielsweise 30 Tage bei 60° in Lösung gealterten Kollodiumwolle E 1440 als praktisch identisch mit der Filmfestigkeit des aus frischer Lösung erhaltenen Films — und zwar ungeachtet des Umstandes, daß bei der Erwärmung die Viskosität der Lösung einer E 1440 auf die einer gleichkonzentrierten frischen Lösung einer Woll E 950 abgefallen war. Bei den niedrigviskosen Produkten dagegen war ein deutlicher Einfluß der bei 30-tägiger Alterung eintretenden Viskositätsabnahmen der Gießlösungen auf die Festigkeiten erkennbar. Da sich solche niedrigpolymeren Nitrozellulose-Typen in ihren mechanischen Festigkeiten auch bei der technischen Prüfmethode bereits deutlich unterscheiden, wird es verständlich, wenn eine niedrig- bis mittelviskose Kollodiumwolle-Type nach Alterung auf eine tiefere Viskositätsstufe auch in ihren Film-

festigkeiten ein entsprechendes Absinken deutlich erkennen läßt.

Zweite Versuchsreihe.

Um ein Urteil darüber zu erlangen, ob der uneinheitliche Befund bei den verschieden viskosen Typen gegebenenfalls durch die Wahl der besonderen Filmherstellungsmethode verursacht sein möchte, ist eine zweite Versuchsreihe durchgeführt worden, bei welcher die Filme in folgender Weise erzeugt wurden: Die wieder auf eine Glasplatte gegossenen Filme wurden bei Zimmertemperatur unterhalb eines übergestülpten Kastens bei geringem Luftzutritt langsam getrocknet. Die so erhaltenen Filme ließen sich nach etwa 5 Stunden von der Glasplatte abziehen und wurden hierauf 7 Tage in einer Glaswanne bei 45° gewässert. Nach dem Wässern wurden die Filme zwischen Fließpapier abgetrocknet, nach dem Zerschneiden in bestimmte Streifen 3 Tage im Exsikkator auf-

bewahrt und hierauf die Messungen unmittelbar angeschlossen. Auf diese Weise wurde der besonders starke Einfluß der Lösungsmittelreste auf die Festigkeitswerte ausgeschlossen, wie es bereits von Jones und Miles (37) durchgeführt wurde. Die an den so vorbehandelten Filmen erhaltenen Festigkeitswerte wiesen denn auch bei den höheren Typen deutlich einen von der Viskosität bzw. dem Molekulargewicht abhängigen Gang auf (Tabelle 24 und Fig. 3). Übereinstimmend mit den Befunden an aus frischen Gießlösungen erhaltenen Filmen zeigten jetzt auch aus den gealterten Lösungen beliebiger polymerer Nitrozellulose-Typen gewonnene Systeme eine mit der Alterung abfallende Festigkeit. Damit ist aber auch auf diesem Wege erwiesen, daß der Viskositätsabfall der Nitrozellulose-Lösungen sich in gleicher Weise auswirkt wie der Abbau der Produkte in heterogener Phase.

Tabelle 24. Filmfestigkeiten (Mittelwerte)

Kollodium-Wolle	„Molekular-Gewicht“	Bruchfestigkeit kg/qmm	Bruchdehnung Proz.	Falzzahl	Stärke mm
1. Filme im Trockenschrank bei 60° getrocknet.					
a) Gießlösungen nicht gealtert:					
E 400	11 100	7,93	8,3	41	0,085
E 510	14 900	8,43	15,2	95	0,080
E 620	17 000	7,92	17,6	109	0,080
E 730	30 000	9,08	23,1	175	0,080
E 950	47 000	10,82	30,6	219	0,080
E 1440	98 000	10,67	22,7	189	0,085
b) Gießlösungen 30 Tage bei 60° gealtert:					
E 620	~ 11 000	7,24	9,4	59	0,080
E 730	~ 18 000	8,04	8,3	92	0,082
E 950	~ 31 000	9,67	26,1	215	0,080
E 1440	~ 46 000	10,08	30,0	173	0,080
c) Gießlösung 90 Tage bei 60° gealtert:					
E 1440	~ 30 000	9,0	26,7	153	0,080
2. Filme gewässert und über P ₂ O ₅ nachgetrocknet.					
a) Gießlösungen nicht gealtert:					
E 400	11 100	8,90	5,0	25	0,080
E 510	14 900	9,81	8,0	69	0,080
E 620	17 000	10,12	9,8	92	0,080
E 730	30 000	10,82	19,0	151	0,080
E 950	47 000	11,20	22,4	243	0,080
E 1160	70 700	12,40	23,2	262	0,080
E 1440	98 000	13,25	24,1	206	0,080
b) Gießlösungen 30 Tage bei 60° gealtert:					
E 620	~ 11 000	9,80	4,6	50	0,080
E 730	~ 18 000	10,08	14,4	130	0,080
E 950	~ 31 000	10,60	20,2	176	0,080
E 1160	~ 36 000	10,86	18,8	186	0,080
E 1440	~ 46 000	11,08	17,0	209	0,080
c) Gießlösung 180 Tage bei 60° gealtert:					
E 1440	~ 24 000	10,27	8,5	123	0,080

Wenn man berücksichtigt, daß es verhältnismäßig lange dauert, bis eine bestimmte Nitrozellulose-Type in Lösung (möglichst neutrale Lösungsmittel vorausgesetzt) beim Erhitzen bei 60° auf die nächstniedrige Type abbaut, so wird es verständlich, daß der weit langsamere Abbau bei normalen Raumtemperaturen sich in den Festigkeitswerten der erzielbaren Filme auch nach sehr langen Zeiträumen noch nicht besonders auswirken wird. Daraus ergibt sich für die Praxis, daß unter einigermaßen normalen Umständen die Vorteile, welche die hochpolymeren Nitrozellulose-Typen bezügl. der mechanischen Filmqualitäten gewähren, auch bei längerer Lagerung der Lackprodukte im allgemeinen erhalten bleiben.

Die bildliche Darstellung des Ganges der Festigkeitswerte in Abhängigkeit vom viskosimetrischen Molekulargewicht verdeutlicht die an sich bekannte Tatsache, daß die Filmfestigkeiten mit den Molekulargewichten erst stark und fast proportional und dann bei den höher viskosen Typen immer schwächer ansteigen. Dies gilt gleichermaßen für die Reißfestigkeit wie für die Dehnung und die Falzzahl (= Zahl der Doppel-faltungen). Es verdient indes vermerkt zu werden, daß in den Kurven bei den Werten der Kollodiumwollen E 730 bis 950 annähernd ein Wendepunkt zum Ausdruck kommt, indem bis zu diesen Viskositätsstufen ein annähernd proportionaler Gang bei allen drei Festigkeitsarten erfolgt, während oberhalb dieser Grenze ein teilweise weiter proportionaler, aber weit flacherer Anstieg (Bruchfestigkeit und Dehnung), teilweise aber auch keine weitere Steigerung (Falzzahl) mehr eintritt. Das bedeutet für die Praxis, daß bei den Viskositätsstufen E 730 bis E 950 das Verhältnis der „Molekulargewichte“ zu den Filmfestigkeiten am günstigsten liegt. Die Lacktechnik hat die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen nur teilweise gezogen; hauptsächlich deshalb, weil aus wirtschaftlichen Gründen meistens höhere Körpergehalte und stärkerer Verschnitt der Lacklösungen angestrebt werden als Kollodiumwollen vom Viskositätsgrad E 730 bis E 950 zulassen.

B. Zur Molekülgröße der Zellulose bzw. Zellulose-Derivate.

I. Vorbemerkungen.

Die Untersuchung der Alterung von Zellulose-Derivaten in Lösung hat dazu geführt, diese Er-

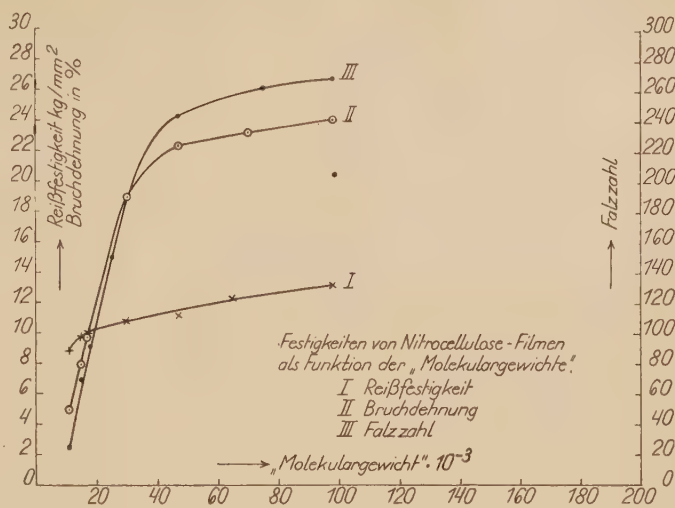


Fig. 3

scheinungen als Abbau von Hauptvalenzketten anzusehen. Nun sind die bisher beschriebenen Ergebnisse ausschließlich auf Viskositätsmessungen aufgebaut, deren Wichtigkeit für die Kennzeichnung der in der Technik Verwendung findenden lyophilen Kolloide eindeutig feststeht, deren quantitative Auswertung für das in der Chemie der Hochmolekularen häufig erörterte Problem der Molekulargewichte der Kettenpolymeren jedoch noch sehr umstritten ist. Im besonderen kann auf Grund des oben beschriebenen zeitlichen Verlaufes des Kettenabbaues nicht entschieden werden, ob die tatsächlichen Molekulargewichte der untersuchten Nitrozellulosen von der Größenordnung sind, wie sie sich aus der Beziehung von H. Staudinger

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \quad [1]$$

ergeben, oder ob die von Fikentscher und Mark (21) für isoviskose Lösungen einer polymerhomologen Reihe abgeleitete relative Beziehung:

$$c_1 : c_2 = M_2^2 : M_1^2 \quad [3]$$

zu Molekulargewichten führt, die der Wirklichkeit entsprechen. Die Gleichungen [1] und [3] sind nicht ohne weiteres vergleichbar. Gleichung [1] ergibt für Isoviskosität:

$$c_1 : c_2 = M_2 : M_1 \quad [4]$$

und Gleichung [3] kann man andererseits hervorgegangen denken aus

$$\eta_{sp}/c = K' \cdot M^2. \quad [5]$$

Die sich aus [1] ergebenden Molekulargewichte führen bei den natürlichen und synthetischen Hochmolekularen zu sehr hohen Werten, z. B. für die native Zellulose zu M über 400000. Die Gültigkeit von [1] ist umstritten, einerseits

wegen ihrer Ableitung auf der Grundlage eines starren, elastischen Baues der Fadenmoleküle, wobei H. Staudinger für deren Wirkungsbereich die unwahrscheinliche Gestalt einer flachen Scheibe mit der Kettenlänge als Durchmesser und der Dicke des Stäbchens als Höhe annimmt, andererseits wegen der unsicheren Konstanz von K_m über den ganzen Bereich von Hemi-, Meso- und Eukolloiden (39). Bezüglich des Für und Wider sei auf die ausgedehnte Literatur verwiesen (40). Hier sei nur angeführt, daß sich die Beziehung [1] aus statistischen Überlegungen auch unter der Annahme von geknäuelten Fadenmolekülen bzw. bei dreidimensionaler Raumbeanspruchung (Ellipsoid) (41) ableiten läßt und für die synthetischen Hochpolymeren Molekulargewichte ergibt, die größenordnungsmäßig mit den nach anderen Methoden gefundenen übereinstimmen.

Die Einwände gegen die Existenz der sogenannten Makromoleküle und die Beweisführung von H. Staudinger sind am stärksten bei der Übertragung von dessen Gedankengängen auf das Gebiet der Zellulose. Grundsätzlich wären für die Teilchengröße der Zellulose und der Zellulose-Derivate in Lösung 3 Theorien zu diskutieren:

1. Aufbau aus kleinen Bausteinen: Die hohe Viskosität der Lösungen soll durch die Biostruktur der gewachsenen Faser, wobei eine hypothetische Fremdhautsubstanz (42) die Zellulosemoleküle umhüllt, bedingt sein (K. Heß).

2. Aufbau aus Hauptvalenzketten:

a) Theorie von Meyer-Mark (Annahme von bündelmäßig vereinten Hauptvalenzketten),

b) Theorie von H. Staudinger (Annahme von Makromolekülen, das sind sehr lange in Lösung isoliert beständige Hauptvalenzketten).

Das von K. Heß lange vertretene Aufbauprinzip der Zellulose aus kleinen Bausteinen braucht hier schon deshalb nicht weiter erörtert zu werden, weil K. Heß in neueren Arbeiten selbst die Existenz großer Moleküle nicht mehr unbedingt ablehnt, wenn auch quantitative Folgerungen aus Viskositätsmessungen wegen Widersprüchen zu den Ergebnissen aus Endgruppenbestimmungen bestritten werden (43).

K. H. Meyer und H. Mark (44) hatten für die Zellulose einen mizellaren Aufbau angenommen, indem etwa 50 Hauptvalenzketten, welche jeweils die Größe von etwa 300 glukosidisch verbundenen Glukoseresten (Sponsler und Dore) (45) besitzen sollten, als im Festzustand zu einem Kristallit vereinigt gedacht wurden. In Lösung sollten diese Kristallite bei nicht gewaltsamem Eingriff als Mizellen unverändert in Lösung gehen.

In neueren Arbeiten wird der mizellare Aufbau der Zellulose besonders von Th. Lieser (46) verfochten. Die mit Hilfe der Gleichungen [3] bzw. [5] berechneten Molekulargewichte sind von der von dieser Mizelltheorie geforderten Größenordnung. Ebenso liegen die von verschiedener Seite aus Endgruppenbestimmungen ermittelten Molekulargewichte in dieser Höhe. Hierauf wird noch zurückgekommen.

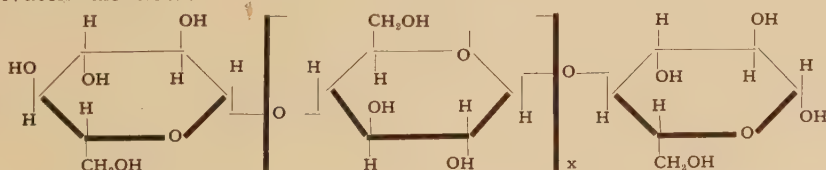
Die Beweisführung von H. Staudinger für den makromolekularen Bau der Zellulose bzw. Zellulose-Derivate unter Ablehnung von Mizellen in Lösung ist gegründet auf die an synthetischen Polymeren gewonnenen Erkenntnisse sowie auf die Überführung von polymerhomologen Reihen durch Substitution unter Erhaltung der Kettenlängen in polymeranaloge Reihen. Der Gegensatz zwischen sogenannten Molekülkolloiden und Mizellkolloiden wird durch Gegenüberstellung des viskosimetrischen Verhaltens von konzentrierten Polystyrol- und dergleichen Lösungen und konzentrierten Seifenlösungen hervorgehoben (47). Tatsächlich besteht, wie die eingehenden Untersuchungen von Scheiber und Süring (2) gezeigt haben, z. B. im Temperaturquotienten Q der Viskosität von natürlichen und künstlichen Hochpolymeren einerseits und von Seifenlösungen andererseits bei niedrigen Konzentrationen weitgehende Analogie (Q nahe 1), während bei zunehmender Konzentration die Q -Werte bei den Micellkolloiden stärker ansteigen als bei den Molekülkolloiden. Ein prinzipieller Unterschied dürfte sich daher aus der Ermittlung von Q schwerlich ableiten lassen, zumal, wenn man die Natur der Seifen als Elektrolytkolloide berücksichtigt. Nach dem vorliegenden Material kann man wohl annehmen, daß in extrem niedrigen Konzentrationen die Hochpolymeren molekular gelöst sind, in höheren Konzentrationen jedoch durch gegenseitige Beeinflussung (van der Waals'sche Kräfte) zu Molekülaggregaten assoziiert werden. Diese Aggregation ist als konzentrationsabhängig und völlig reversibel zu denken.

Die Gültigkeit des Staudinger'schen Viskositätsgesetzes kann bei niedrigpolymeren (abgebauten) Zellulosen und Zellulose-Azetaten durch wechselseitige Überführung und Kontrolle der Linearität von η_{sp}/c mit den Molekulargewichten aus osmotischen Messungen als bewiesen gelten. Über die Gültigkeit bei den höhermolekularen Gliedern bestehen jedoch widersprechende Anschauungen, zumal die Überführungen von Zellulose in Zellulose-Azetat bzw. umgekehrt bei der Empfindlichkeit längerer Ketten nicht unter Erhaltung der Teilchengrößen erfolgen. Besonders

unübersichtlich sind die Verhältnisse bei den Zellulosenitraten, für die sich trotz des bei der Nitrierung erfolgenden Abbaues (48) aus Viskositätsmessungen meist höhere Polymerisationsgrade errechnen als für die Ausgangszellulosen (49). Die Abweichungen werden um so größer, je höher viskos die Produkte sind. Die Ursache des anomalen Verhaltens der Nitrozellulosen ist schon im Vorliegen von dreidimensionalen Molekülen gesehen worden, indem wegen der von E. Schmidt und Mitarbeitern (50) festgestellten sauren Endgruppen der nativen Zellulose Veresterungen angenommen werden können. Der von E. Schmidt ermittelte Karboxylgehalt der nativen Zellulose führte zu einem Molekulargewicht von etwa 16000 für die native Zellulose. Etwa zum gleichen Molekulargewicht leiteten auch die Untersuchungen von W. N. Haworth und H. Machemer (51) bei Azetylzellulose durch Bestimmung der erzielbaren Tetramethylmethylglukosid-Anteile. Diese Forscher kamen also nur zu Molekulargewichten, die ungefähr von der Größenordnung sind, wie sie von K. H. Meyer und H. Mark für die Größe der in Mizellverbänden vorliegenden Hauptvalenzketten angenommen worden waren. Die Ergebnisse der Endgruppenbestimmungen haben z. T. experimentelle Einwände, z. T. verschiedenartige Auslegungen erfahren. Es erscheint notwendig, noch eingehend auf sie zurückzukommen, nachdem die eigene Arbeit die Möglichkeit ergab, die hinsichtlich der Alterungsverhältnisse untersuchte Reihe von Nitrozellulosen nach Denitrierung durch viskosimetrische und Endgruppenbestimmungen näher zu studieren.

Nachdem die oxydative Spaltung der Zelluloseketten aus den Alterungserscheinungen von Zelluloseestern und -äthern nachgewiesen ist und überdies die Kinetik des Abbaues bei speziell den Nitrozellulosen den gleichen Verlauf zeigt, wie der Zellulose-Abbau in Phosphorsäure, liegt es nahe, den Oxydationsmechanismus bei Zellulose und Zellulose-Derivaten als übereinstimmend anzu-

sehen. Die Empfindlichkeit von Lösungen nativer Zellulose im alkalischen bzw. sauren Medium bereits gegen Spuren von Sauerstoff ist ja auch schon lange bekannt (22). Erst vor kurzem wurde von H. Staudinger (22) festgestellt, daß zur Erniedrigung des Polymerisationsgrades auf die Hälfte 1—2 Mol O_2 pro Mol Zellulose in Phosphorsäure-Lösung verbraucht werden. Einerseits muß die oxydative Kettenspaltung als bewiesen gelten, anderseits sind die Spaltprodukte hinsichtlich Struktur der endständigen Kettenglieder ebenso wenig eindeutig definiert wie die native Zellulose. Wegen des geringen Anteils, den die Endgruppen der nativen Zellulose am großen Molekül ausmachen können, ist die Unsicherheit bei dieser erklärlich. Indem die als Oxyzellulosen bezeichneten Oxydationsprodukte der Zellulose niedriger polymer sind, sollten deren Endgruppen leichter faßbar sein. Jedoch liegen recht widersprechende Ergebnisse (52) vor. Man unterscheidet zwischen Oxyzellulosen, die im sauren Medium, und solchen, die im alkalischen Medium entstanden sind. Die wesentlichsten Unterschiede zeigen beide Arten in ihrem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung. Während die erstere Art starkes Reduktionsvermögen aufweist, unterscheidet sich die letztere darin kaum von nativer Zellulose (53), zeigt aber dafür ausgesprochene saure Reaktion, die durch Titration mit Alkali (54) und angeblich auch durch CO_2 -Abspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure deutlich wird (55). Die durch Oxydation in saurem Medium entstehende Oxyzellulose besitzt qualitativ ähnliche Eigenschaften wie die durch Säureeinwirkung auf Zellulose entstehende Hydrozellulose. Als ein Derivat der Hydrozellulose kann gemäß ihrer Darstellungsweise das Zellulose-Azetat gelten. Der von W. N. Haworth und H. Machemer (51) erbrachte Nachweis, daß Zellulose-Azetat nach Methylierung, Hydrolyse und Glukosidifizierung 2, 3, 6-Trimethyl-methylglukosid sowie 2, 3, 4, 6-Tetramethyl-methylglukosid ergibt, ist im Einklang mit der Formel



Der an Azetylzellulose festgestellte Polymerisationsgrad von 100 bis 200 führt bei Übertragung auf die native Zellulose zu Widersprüchen, da einerseits bei der Azetylierung ein Abbau der Zellulosekette erfolgt, anderseits K. Freuden-

berg und Mitarbeiter (56) sowie K. Heß und Mitarbeiter (57) an nativer Zellulose unter sorgfältigen Versuchsbedingungen keine Tetramethylglukose feststellen konnten.

Bei der Genauigkeit seiner Methode glaubt

K. Heß aus dem negativen Befund an nativer Zellulose eine offene Kette unter 20000 Kettengliedern ausschließen und eine ringförmige Kette annehmen zu müssen, sofern die übrigen Möglichkeiten des Kettenabbruches (Fremdgruppe, Uronsäuregruppe) nicht anzunehmen sind. Die Struktur der Endgruppe der obigen Formel kann deshalb nur für die Hydrozellulose angenommen werden, während die der nativen Zellulose noch unbestimmt ist.

Die Ausnützung der Kupferzahl-Bestimmung nach C. G. Schwalbe (58) läßt nach den Feststellungen von W. Weltzien und K. Nakamura (53) keine quantitativen Rückschlüsse auf den Abbaugrad der Zellulose zu. Ebenso ist die Auswertung der von M. Bergmann und H. Machemer (59) gegebenen Bestimmung der vermuteten endständigen Aldehydgruppen durch Titration mit Hypojodid in Analogie zur Glukosebestimmung angefochten worden (60). An Azetylzellulosen konnten später H. Staudinger und H. Freudenberger (61) durch Verbesserung der Jodzähl-Methode bis zum Molekulargewicht 10000 bis 15000 annähernde Übereinstimmung zwischen den viskosimetrischen und den jodometrischen Ergebnissen erzielen.

Im Einklang mit der Ablehnung der aldehydischen Konstitution der Endgruppe der nativen Zellulose durch K. Heß und Mitarbeiter, aber im Gegensatz zu deren Schlußfolgerungen über die Molekülgröße, stehen die Befunde von E. Schmidt und Mitarbeitern (50), wonach die native Zellulose einen Karboxylgehalt besitzt. Die quantitativen Bestimmungen durch konduktometrische und maßanalytische Titration an nativer Zellulose verschiedener Herkunft sowie an mehreren Holzarten ergaben einen CO_2 -Gehalt von 0,282 Proz., woraus sich eine Kettenlänge von 96 Glukosegliedern berechnet, wobei nicht ausgeschlossen ist, daß die wirkliche Kettengliederzahl ein Vielfaches davon beträgt. Gegen die Ausführung der Methode sind allerdings von O. Schwarzkopf und J. Weiß (62) Einwände erhoben worden, da die Möglichkeit eines Adsorptionsgleichgewichtes besteht. H. Staudinger (63) betrachtet die COOH -Gruppe nicht als End-, sondern als Fremdgruppe, so daß Zellulose vom Polymerisationsgrad 3000 eine 30-basische Säure wäre.

Für die Hydrozellulose kann die Aldehydnatur der Endgruppe und für die im alkalischen Medium entstandene Oxyzellulose die Säurenatur als gesichert angesehen werden. Als Derivat der Hydrozellulose ist die Azetylzellulose bereits genannt worden, während die Benzylzellulose ent-

sprechend ihrer Darstellung in alkalischer Lösung ein Derivat der Oxyzellulose darstellt. Entsprechend ihrer Gewinnung im oxydierenden sauren Medium gilt auch die Nitrozellulose als Abkömmling einer Oxyzellulose (64). Bei der Alterung, d. h. dem oxydativen Kettenabbau von Benzylzellulose in alkalischer Lösung, konnte die Entstehung von sauren Spaltstücken durch Kontrolle der Reaktion der Lösung direkt erwiesen werden. Gereinigte und gut gewaschene Benzylzellulose erniedrigt denn auch, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, bei der Aufschlammung in Leitfähigkeitswasser dessen p_H -Wert. Dagegen zeigt eine Aufschlammung von Nitrozellulose auch bei Verwendung von niedrigviskosen Typen keine Verschiebung der Reaktion. Selbstverständlich muß dabei von einer Erhitzung der Nitrozellulose-Aufschlammungen abgesehen werden, da sonst evtl. entstehende Abspaltungsprodukte (65) das Ergebnis fälschen.

II. Eigene Versuche.

Die Ermittlung irgendwelcher Kettenlängen von Oxyzellulosen durch Endgruppenbestimmungen ist bis jetzt, wohl wegen der je nach Darstellungsart als unterschiedlich angesehenen Gruppen-Komplexe, noch nicht vorgenommen worden. Einen tieferen Einblick durfte man hoffen dadurch zu erlangen, indem man polymerhomologe Oxyzellulosen vergleichsweise prüfte. Nachdem die zur Verfügung stehende polymerhomologe Reihe von Nitrozellulosen zur Darstellung von einer eben solchen Reihe von Oxyzellulosen als geeignet erschien, konnte damit gerechnet werden, auf diese Weise auch zur Klärung des Alterungsmechanismus von Zellulose- bzw. Zellulose-Derivaten in Lösung beitragen zu können. Der Vergleich von sog. polymeranalogen Produkten, d. h. solchen, die sich nicht in der Kettenlänge, sondern nur hinsichtlich der Substituenten unterscheiden, ist von H. Staudinger besonders erfolgreich bei der Aufklärung der Struktur der synthetischen Hochpolymeren herangezogen worden, während das Verhältnis Zellulose/Nitrozellulose trotz verschiedener diesbezüglicher Arbeiten noch mehr spekulativer Art ist und — wie die eigenen Ergebnisse zeigen werden — noch der Berichtigung bedarf.

a) Vergleich von Nitrozellulosen mit deren Denitrierungsprodukten.

Die vorliegenden Kollodiumwollen E 330 bis E 1440 wurden mit alkoholischem Schwefelammon denitriert. An den auf diese Weise erhaltenen regenerierten Zellulosen wurden in Kupfer-

oxydammoniak in verdünnter Lösung die Viskositäten bestimmt und daraus wieder mit Hilfe der Staudinger'schen Beziehung [1] die Molekulargewichte errechnet. Die gefundenen Molekulargewichte bzw. Polymerisationsgrade sind in Tabelle 25 denen der entsprechenden Nitrozellulosen gegenübergestellt. Es zeigte sich,

1. daß die Polymerisationsgrade der regene-

rierten Zellulosen bei den beiden niedrigst polymeren Gliedern höher, bei den höher polymeren jedoch niedriger sind als die der zugehörigen Zellulosenitrate;

2. daß das Verhältnis der Polymerisationsgrade der Regenerate zu denen der entsprechenden Nitrozellulosen nicht konstant, vielmehr mit sinkenden Molekulargewichten abnehmend ist.

Tabelle 25. Gegenüberstellung der Ergebnisse an Nitrozellulosen und regenerierten Zellulosen.

Type	Nitrozellulose			Denitrierungsprodukt					α -Zellulose		
	lim η_{sp}/c	„Mol.- Gew.“	„Pol.- Gr.“	Proz. Aus- beute	η_{sp}/c	„Mol.- Gew.“	„Pol.- Gr.“	Q'	Proz. Aus- beute	η_{sp}/c	„Mol.- Gew.“
E 330	0,32	6 800	27	97,1	0,19	6 600	40	0,7	50,1	0,19	6 600
E 400	0,52	11 100	42	99,3	0,23	8 000	50	0,8	58,9	0,23	8 000
E 510	0,70	14 900	57	98,8	0,25	8 650	53	1,1	60,8	0,28	9 700
E 620	0,80	17 000	65	99,0	0,31	10 700	61	1,1	65,4	0,31	10 700
E 730	1,40	30 000	114	97,7	0,44	15 200	94	1,2	72,6	0,44	15 200
E 950	2,2	47 000	179	99,9	0,52	18 000	111	1,6	79,7	0,52	18 000
E 1160	3,3	70 700	269	100,0	0,70	24 200	150	1,8	84,8	0,71	24 600
E 1440	4,6	98 000	372	100,6	0,84	29 000	171	2,2	87,9	0,86	29 800

$$Q' = \frac{\text{„Polymerisationsgrad“ der Nitrozellulose}}{\text{„Polymerisationsgrad“ der Zellulose.}}$$

Bei den Überführungen von Zellulosen in Nitrozellulosen bzw. umgekehrt und Vergleich der Polymerisationsgrade der einzelnen Produkte sind früher von anderen Autoren (49) für die Nitrozellulose teils höhere, teils gleiche Werte wie für die zugehörigen Ausgangszellulosen gefunden worden. Andererseits erwiesen sich die regenerierten Zellulosen stets als niedriger polymer gegenüber den Ausgangszellulosen bzw. den Nitrozellulosen. Es war deshalb vermutet worden, daß bei der Nitrierung kein Abbau der Zellulosekette eintritt. Dagegen sollen die niedrigeren Polymerisationsgrade der denitrierten Produkte durch einen bei der Denitrierung erfolgenden Kettenabbau (66) bedingt sein. Zum Beweis dieser Behauptung haben insbesondere Ragowin und Schlachover (66) Linters verschiedener Viskosität nitriert, dann denitriert und die Anfangs- sowie Endviskositäten bestimmt. Auf Grund des Umstandes, daß in allen Fällen für die regenerierten Zellulosen ungefähr gleich erniedrigte Viskositäten ermittelt worden sind, glauben sie das Eintreten eines Kettenabbaues bei der Denitrierung erwiesen zu haben (vgl. Tabelle 26).

Eine derartige Beweisführung gibt jedoch zu Einwänden verschiedener Art Veranlassung. So sind z. B. die in der Tabelle 26 angegebenen Viskositätsunterschiede der Ausgangszellulosen (in 1proz. Lösung!) viel zu gering, um aus der Nivellierung der Viskositäten nach Nitrierung und

Tabelle 26. Auszug aus Ragowin und Schlachower, loc. cit. S. 648.

Material	η_{sp} von 1proz. Lö- sungen in Kupferammin
1a. Linters	33,0
1b. Linters nitriert, dann regeneriert	7,5—5,0
2a. Linters	24,0
2b. Linters nitriert, dann regeneriert	5,6
3a. Linters	18,0
3b. Linters nitriert, dann regeneriert	6,1—5,5
4a. Linters	36,0
4b. Linters nitriert, dann regeneriert	5,0—5,6
5a. Linters	18,0
5b. Linters nitriert, dann regeneriert	6,0

Denitrierung auf einen Abbau bei der Denitrierung schließen zu können. Ragowin und Schlachover geben sogar selbst an, daß Schwefelammon auf die Kettenlänge der Zellulose keinen Einfluß ausübt. Diese Angabe konnte bestätigt werden, indem von ohne und mit Schwefelammon behandelten Zellulosen sowie von daraus durch Barytlaugebehandlung erhaltenen α -Zellulosen die Viskositäten in Kupferoxydammoniak bestimmt wurden. Die Ursache der Viskositätsunterschiede zwischen Ausgangs- und regenerierten Zellulosen ist vielmehr in der abbauenden Wirkung der Nitriersäure zu erblicken. Dieser, schon von Piest (67), von Berl und Klaye (68) sowie

von G. Leysieffer (69) betonte Abbau der Zellulose bei der Nitrierung wurde lange angezweifelt, da man für Nitrozellulosen viskosimetrisch gleiche bzw. höhere Polymerisationsgrade fand als für deren Ausgangszellulosen (s. oben). Tatsächlich kommt man jedoch zu dem Ergebnis, daß sich bei der Nitrierung zwei Vorgänge überlagern werden. Einerseits erfolgt bei der Nitrierung Kettenspaltung, andererseits Molekülvergrößerung durch Vernetzung. Die Vernetzung, für welche alle möglichen chemischen Voraussetzungen gegeben sind, überwiegt offenbar in ihrer Beeinflussung der Viskosität den Kettenabbau, so daß für die Nitrozellulosen meist höhere Polymerisationsgrade gefunden werden als für die Ausgangszellulosen. Bei der Denitrierung wird die Vernetzung wieder aufgehoben und der bei der Nitrierung erfolgte Kettenabbau gelangt nunmehr zur Auswirkung. Für das Vorliegen vernetzter Komplexe in den Nitrozellulosen spricht dabei im übrigen auch die Tatsache, daß selbst die niedrigviskosen Produkte in 3 n-NaOH in der Kälte nur langsam, d. h. erst nach erfolgter Zersetzung, löslich sind, während die Denitrierungsprodukte selbst höherviskoser Nitrozellulosen unter den gleichen Bedingungen sich leicht lösen.

Der verschiedene Gang der Polymerisationsgrade in den beiden Reihen: Nitrozellulose und regenerierte Zellulose (vgl. Tabelle 25) wird verständlich, wenn man annimmt, daß eine bei der Nitrierung erfolgende Vernetzung bei den weniger abgebauten Typen die Viskosität stärker beeinflusst als bei den weiter abgebauten Produkten. Wenn man demgemäß in den Nitrozellulosen keine isolierten Fadenmoleküle erblickt, sondern die Produkte als durch Vernetzung von Fadenmolekülen gebildete Molekülkolloide ansieht, muß natürlich die Frage aufgeworfen werden, ob man für solche Produkte aus Viskositätsmessungen zutreffende Molekulargewichte berechnen kann. Die Staudinger'sche Gleichung [1] gilt gemäß ihrer Ableitung nur für isolierte Fadenmoleküle. Es ist nicht anzunehmen, daß die Viskositäten in einer Reihe, deren Glieder aus vernetzten Fadenmolekülen aufgebaut sind, proportional der Kettengliederzahl der aufbauenden Grundmoleküle zunehmen werden. Das würde also bedeuten, daß die für die Nitrozellulosen ermittelbaren „Molekulargewichte“ bzw. „Polymerisationsgrade“ nur als Rechengrößen, nicht als reale Werte zu betrachten sein werden. Ebenso würde man Zellulosen (native, abgebaute bzw. regenerierte) mit den zugehörigen Nitrozellulosen nicht in der üblichen Weise als polymeranaloge Produkte quantitativ vergleichen dürfen.

b) Fraktionierung der regenerierten Zellulosen und deren Charakterisierung.

In der Zellstoff-Technik bedient man sich empirischer Methoden, um an den „Rohzellulosen“ den Gehalt an „resistenter“ Reinzellulose (70) zu bestimmen, d. h. solcher Zellulose, die sich beim Faserstoffaufschluß und bei der sogenannten α -Zellulosebestimmung als unlöslich erweist.

Bei dieser α -Zellulosebestimmung werden die niedrigpolymeren, alkalilöslichen Zelluloseanteile (β - und γ -Zellulosen) herausgelöst, wobei die Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen notwendig ist. Dies gilt besonders bei der Fraktionierung der stärker abgebauten Zellulosen. Wie verschieden die Löslichkeit der aus den einzelnen Nitrozellulose-Typen erhältlichen regenerierten Zellulosen ist, erkennt man deutlich an ihrem Verhalten gegen 2 n-NaOH. So sind die Regenerate der Kollodiumwollen E 330 bis E 620 bei Raumtemperatur völlig löslich, die der Wollen E 730 bis E 1440 teilweise löslich, teils nur quellbar bis unlöslich. In höher konzentrierter Lauge wird die Löslichkeit verständlicherweise noch weiter erhöht. Für die Entfernung der niedrigmolekularen Anteile aus den einzelnen Regeneraten ist dabei die Ermittlung der barytresistenten Zellulose geeigneter als die in der Praxis meist benutzte Methode der α -Zellulosebestimmung durch Behandlung mit 17,5proz. NaOH (71). Denn bei Anwendung der von Schwalbe und Becker (72) vorgeschlagenen, von Fausten und Weihe (73) modifizierten Methode zur Bestimmung der Barytresistenz ergeben auch die niedrigpolymeren Regenerate der Wollen E 330 und dgl. in gesättigter Barytlauge bei Siedetemperaturen noch unlösliche Anteile, während diese Typen in 17,5proz. NaOH bei 20° völlig gelöst werden. Die nach der Barytmethode erzielbaren Ausbeuten für die Denitrierungsprodukte der einzelnen Nitrozellulosen sind in Tabelle 25 angeführt und zeigen den zu erwartenden Gang, d. h. Abnahme mit sinkendem Durchschnittsmolekulargewicht der denitrierten Produkte. Die Ausbeuten entsprechen denjenigen, die Wolf und Fritze (17) auf gleiche Weise an einer ähnlichen polymerhomologen Reihe von Nitrozellulosen festgestellt haben.

Nachdem die Viskositätsmessungen an den Kollodiumwollen und den daraus regenerierten Zellulosen einen so unterschiedlichen Verlauf der „Molekulargewichte“⁸⁾ bzw. „Polymerisations-

⁸⁾ Die zahlenmäßigen Angaben der Molekulargewichte und Polymerisationsgrade für die Nitrozellulosen dürfen gemäß den obigen Ausführungen nur noch mit Einschränkung, nicht als absolut angesehen werden.

grade⁽⁴⁸⁾ ergeben hatten, schien es interessant, auch die Reihe der α -Zellulosen diesbezüglich zu prüfen. Dabei ergab sich das überraschende Ergebnis, daß die Viskositäten der denitrierten Produkte und der aus diesen erzielten α -Zellulosen in Kupferoxydammoniak praktisch gleich hoch gefunden werden (Tabelle 25), obwohl die bei der Barytlaugebehandlung erzielbaren Ausbeuteziffern erhebliche Anteile an niedrigmolekularen Produkten anzeigen. Man muß also annehmen, daß die Viskositäts erhöhungen, die an sich wegen der Fraktionierung bei den α -Zellulosen zu erwarten gewesen wären, durch einen teilweisen Kettenabbau bei der Laugebehandlung ausgeglichen worden sind. Wie stark abbauend speziell die einstündige Kochung mit Barytlauge auf Linters wirkt, ist aus Tabelle 64 ersichtlich.

Die erhaltene polymerhomologe Reihe von α -Zellulosen zeigte gegen stärkere Laugen ein ähnliches Verhalten wie die der denitrierten Nitrozellulosen mit lediglich geringen Abweichungen, die durch die erfolgte Entfernung der niedrigmolekularen Anteile bedingt sind. So erwiesen sich in 2 n-NaOH die α -Zellulosen der Wollen E 330 bis E 620 als völlig löslich, die der Wollen E 730 bis E 950 als teils löslich, teils quellbar und die der Wollen E 1160 und E 1440 als unlöslich bis schwach quellbar.

Während sich die zur Diskussion stehenden α -Zellulosen viskosimetrisch und in der Löslichkeit in starken Laugen gegenüber den denitrierten Produkten also nicht bzw. nur gering unterscheiden, machte sich doch die Barytlaugebehandlung bei näherer Prüfung deutlich bemerkbar. Beispielsweise zeigten die Denitrierungsprodukte

mehr oder minder starkes Reduktionsvermögen, während die α -Zellulosen solches praktisch nicht aufwiesen; so ergab sich z. B. für

Denitrierte E 730 Cu-Zahl: 3,65
 α -Zellulose aus E 730 Cu-Zahl: 0,16

Daraus ist zu schließen, daß die in den Regeneraten von Nitrozellulosen vorliegenden Zellulosen (= denitrierte Produkte) die freie oder maskierte Aldehydgruppe der Glukose besitzen. Dagegen muß in den durch die Barytlaugebehandlung entstandenen α -Zellulosen diese Aldehydgruppe eine Veränderung erfahren haben. Da die α -Zellulosen ausgesprochene Azidität aufweisen, indem die orientierende Prüfung der p_H -Werte mit Hilfe der Glaselektrode für 2 $\frac{1}{2}$ proz. Aufschlämmungen in Wasser in der Reihe α -Zellulose aus Wolle E 330 bis α -Zellulose aus Wolle E 1440 p_H -Werte von 4,0 bis 6,0 ergab, muß Ausbildung von Karboxylgruppen angenommen werden. Tatsächlich ließen sich denn auch alle entsprechenden α -Zellulosen mit Hilfe von Barytlauge gut titrieren. Außerdem waren die dabei gewonnenen Ergebnisse auch ohne weiteres reproduzierbar. Beispielsweise wurde nach Absäuern und Auswaschen (wie bei der α -Zellulosebestimmung) der neutralisierten Fasersäuren und Wiederholung der Titration der gleiche Laugenverbrauch gefunden.

Die Auswertungen der Titrations ergaben für die einzelnen α -Zellulosen Säurezahlen, die man zur Berechnung der Äquivalentgewichte benutzen kann. Dabei ergaben sich Werte, welche fast genau den halben Molekulargewichten entsprachen, die an den gleichen α -Zellulosen nach der Viskositätsmethode gefunden wurden (Tabelle 27).

Tabelle 27. Molekulargewichtsbestimmungen an α -Zellulosen.

Type	Viskositätsmethode		Endgruppenmethode		
	η_{sp}/c $c = 0,1$ Proz.	Molekular- Gewicht	Azidität entspr. $\frac{n}{10}$ HCl für 1 g	Säurezahl	Äquivalent- gewicht
330	0,19	6 600	3,08	17,2	3 200
400	0,23	8 000	2,45	13,7	4 100
510	0,28	9 700	2,00	11,2	5 000
620	0,31	10 700	1,85	10,4	5 400
730	0,44	15 200	1,40	7,8	7 100
950	0,52	18 000	1,15	6,4	8 700
1160	0,71	24 600	0,75	4,2	13 300
1440	0,86	29 800	0,63	3,5	16 000

Zur Erklärung lassen sich drei Möglichkeiten heranziehen: 1. es wäre die Möglichkeit zu erörtern, ob die K_m -Konstante der Zellulose tatsächlich $5 \cdot 10^{-4}$ (74) beträgt, d. h. ob nicht der früher diskutierte und namentlich auch theoretisch vertretene Wert $10,2 \cdot 10^{-4}$ (75) zutrifft. In

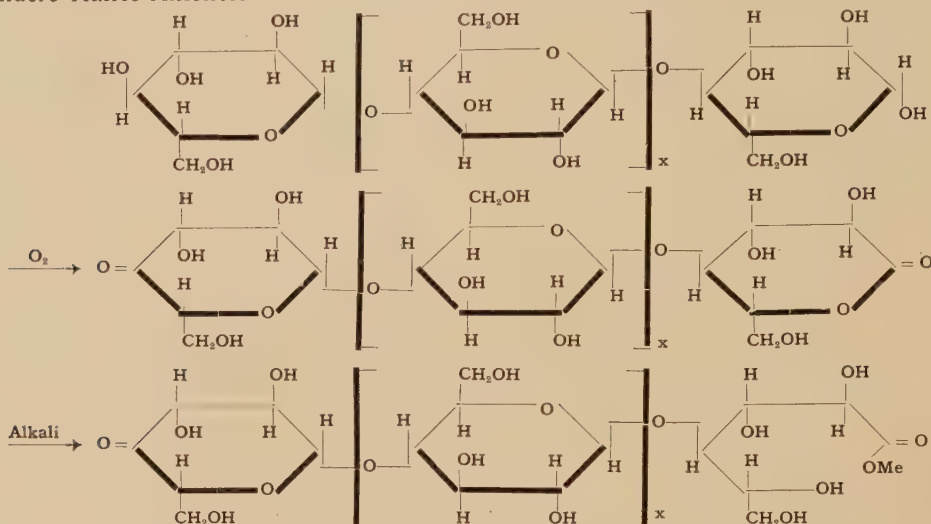
diesem Falle würden die viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichte für Zellulosen etwa die halben Tabellenwerte annehmen; es würde also zwischen den Ergebnissen der Endgruppenbestimmung einerseits und den viskosimetrischen Messungen andererseits Übereinstimmung bestehen.

Man kann indes auch die jetzt als zutreffend angesehene Größenordnung der K_m -Konstante ($5 \cdot 10^{-4}$) beibehalten und würde dann eine der folgenden beiden Möglichkeiten zu diskutieren haben:

2. Es kann die aldehydische Endgruppe der denitrierten Nitrozellulosen bei der Barytbehandlung eine Umwandlung im Sinne der Canizzaro-Reaktion erfahren haben; dann würde die halbe Menge der erhaltenen α -Zellulosen Fasersäuren und die andere Hälfte Alkohole darstellen. Man

müßte also jetzt die auf Grund der Säuretitration gefundenen Äquivalentgewichte verdoppeln, um auf die wirklichen Molekulargewichte zu kommen, womit zugleich Übereinstimmung mit den viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichten erzielt wäre.

3. Es bestünde schließlich die Möglichkeit einer bei der Barytbehandlung erfolgenden Oxydation von aldehydischen Endgliedern zu Laktonkomplexen gemäß folgendem Schema:



was dann unmittelbar anschließend zur Ausbildung von Karboxylgruppen führen müßte. In diesem Falle würden die Äquivalentgewichte zugleich die wahren Molekulargewichte der vorliegenden Fasersäuren darstellen. Der Unterschied der nach der Endgruppenmethode gefundenen Molekülgrößen gegenüber den viskosimetrisch abgeleiteten Werten würde sich dann dadurch erklären lassen, daß die Fasersäuren ähnlich wie Fettsäuren zu auch in Lösung stabilen Bimolekülen infolge Assoziation an der Karboxylgruppe zusammentreten. Dann würden die viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichte, die ja unter Berücksichtigung der Gesamtkettenlänge abgeleitet worden sind, zu halbieren sein.

Welche der verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten zu bevorzugen sein mag, kann auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials nicht ohne weiteres entschieden werden. Vom chemischen Standpunkt aus sind namentlich auch die beiden letzteren Möglichkeiten ohne weiteres vertretbar; außerdem wird in keinem Fall die Gültigkeit der Staudinger'schen Viskositätsregel als

solche zum mindesten im Rahmen der hier behandelten Größenordnung in Frage gestellt.

* * *

Versucht man an Hand der namentlich in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse die Vorgänge bei der Alterung, insbesondere der Zellulose-Derivate, zu erklären, so genügt die Vorstellung von Spaltungen der Kettenkomplexe infolge hydrolytischer Prozesse durchaus. Da indes zugleich unverkennbare Anzeichen dafür gegeben sind, daß offenbar auch Oxydationsreaktionen eine Rolle spielen, wird man annehmen können, daß diese vornehmlich infolge Störung von Gleichgewichten wirken, die sich zwischen den Zellulosekomplexen wegen der ja nie fehlenden hydrolysierenden Agenzien (Wasser, Säuren, Basen) einstellen. Solche Hydrolysen würden sich namentlich bei höhermolekularen Komplexen viskosimetrisch besonders auswirken, und zwar um so stärker, je mehr sich der Angriffspunkt nach der Kettenmitte verschiebt.

(Ein zweiter Teil folgt im nächsten Heft.)

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Vorstand: Prof. Dr. A. Küntzel).

Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke.

V. Quantitative Bestimmung der Verkleisterungswärme.*)

Von A. Küntzel und K. Doehner.

(Eingegangen am 11. Juli 1939)

In der 2. Mitteilung¹⁾ der vorliegenden Untersuchungsreihe haben wir qualitativ das Auftreten verschiedener Wärmetönungen bei der Stärkeverkleisterung festgestellt. Der ersten Phase der Verkleisterung, die wir als Schmelze der kristallinen Anteile des Stärkekorns deuteten, entsprach eine negative Wärmetönung; bei der 3. Phase, welche in einer Hydratation der in der Schmelze freigelegten (und in der 2. Phase des Verkleisterungsvorganges deformierten) Stärkemoleküle besteht, trat eine positive Wärmetönung auf, die als Hydratationswärme gedeutet wurde.

Wir stellten uns die Aufgabe, die bei der Verkleisterung auftretenden Wärmetönungen nun auch noch quantitativ zu bestimmen, in Ergänzung der gerade bei Stärke recht genau durchgeführten kalorischen Messungen der Quellungs- wärme, Messungen, die wir H. Rodewald²⁾ verdanken.

Bei der hinreichend gekennzeichneten Kompliziertheit derjenigen Umwandlungs- und Hydratationsvorgänge, die wir zusammenfassend als Verkleisterung bezeichnen, ist natürlich auch die Verkleisterungswärme ein Effekt, der sich aus mehreren Komponenten zusammensetzt. Wir haben drei Komponenten dieses thermischen Effektes zu unterscheiden, von denen jede einer der drei Phasen des Verkleisterungsvorganges entspricht. Zur Differenzierung dieser drei Komponenten bedarf es dreier Bestimmungsstücke. Leider sind nur 2 voneinander unabhängige Bestimmungen durchführbar, so daß man das gesteckte Ziel, das in einer vollständigen quantitativen thermischen Analyse der Verkleisterung besteht, nicht ganz erreicht.

Um einen Überblick über die Wärmetönungen der Teilvorgänge der Verkleisterung zu gewinnen, wollen wir uns die beiden verschiedenen Wege vergegenwärtigen, auf denen man von einer trockenen nativen Stärke zu einem Stärkekleister gelangen kann.

Erster Weg: Ausgehend von der absolut trocknen, unverkleisterten Stärke (Zustand I) kann man die Stärke zunächst in Wasser, z. B.

bei 20° C hydratisieren lassen (Zustand A). Die hierbei auftretende Wärmetönung ist positiv und beträgt nach der Messung von H. Rodewald etwa 20 cal pro 1 g wasserfreier Stärke. Wir wollen diese Wärmemenge als Hydratationswärme I bezeichnen (von H. Rodewald wird sie als Quellungswärme bezeichnet).

Die im Hydratationsgleichgewicht bei 20° C befindliche unverkleisterte Stärke (A) soll nun durch Erwärmung auf ca. 70° verkleistert und danach wieder auf 20° C abgekühlt werden (Zustand B). Daß eine Wärmetönung hierbei auftritt, wurde bereits qualitativ festgestellt³⁾; die nähere Analyse hatte gezeigt, daß sie in einer Superposition zweier voneinander unabhängiger thermischer Effekte besteht: einer Schmelzwärme (negativ) und einer Quellungs- wärme (positiv). Um eine Verwechslung der Quellungs- wärme, die bei der Verkleisterungsquellung auftritt, mit der Hydratationswärme I zu vermeiden (welche Rodewald seiner Zeit als Quellungs- wärme bezeichnet hatte), wollen wir diese Wärme mit Hydratationswärme II benennen.

Außer den beiden genannten thermischen Teileffekten muß aber bei der Umwandlung A—B noch das Auftreten eines dritten angenommen werden, obgleich ein solcher nicht einmal qualitativ, geschweige denn quantitativ festgestellt werden kann. Es handelt sich um einen thermischen Effekt, der — im Gegensatz zu den bisher genannten, auf Änderung potentieller Energie beruhenden Effekten — rein kinetischer Natur ist. Er dürfte im Zusammenhang mit der Deformierung der in der Schmelze freigelegten Stärkemoleküle auftreten. Zu dieser Annahme wird man durch die Analogie zu den Erscheinungen bei Kollagen geführt: das Kollagen schnurrt bekanntlich beim Verleimen zusammen und ist in diesem Zustand kautschukähnlich und hochelastisch und zeigt die vom Kautschuk her bekannten thermischen Effekte beim Dehnen und beim Entspannen: beim Dehnen tritt Erwärmung auf, beim Entspannen eine Abkühlung. Das Zusammenschnurren bei der Verleimung ist also mit einer Abkühlung verbunden. Da das faserförmige Kollagen nach der Verleimung einer mechanischen Dehnung leicht zugänglich ist, so läßt sich dieser Effekt — wenigstens qualitativ —

*) 4. Mitteilung, Kolloid-Z. 86, 258 (1939).

¹⁾ Kolloid-Z. 86, 130 (1939).

²⁾ H. Rodewald, Untersuchungen über die Quellung der Stärke (Kiel und Leipzig 1896).

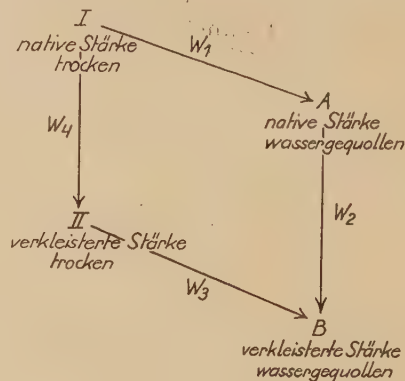
³⁾ Vgl. die 2. Mitteilung dieser Reihe.

leicht nachweisen⁴⁾. Die Deutung dieses Effektes als bedingt durch eine Änderung der kinetischen Energie ist bei Kautschuk besonders von K. H. Meyer⁵⁾ durchgeführt und später noch von W. Kuhn⁶⁾ theoretisch unterbaut worden. Da die Stärke ebenfalls aus sehr großen, kettenförmig gebauten Molekülen besteht (worin eine der Voraussetzungen für eine kautschukähnliche Hochelastizität zu erblicken ist), da ferner das verkleisterte Stärkekorn außerdem tatsächlich eine Kautschukelastizität besitzt (erkennbar an der Reversibilität von Deformationen, die man mit Hilfe eines Mikromanipulators an einem verkleisterten Stärkekorn herbeiführen kann⁷⁾), da endlich im Augenblick der Schmelze eine Deformation der Stärkemoleküle zweifellos erfolgt, erkennbar an der Irreversibilität der Trübung des verkleisterten Stärkekorns (vgl. Fig. 9 und 10 der I. Mitteilung dieser Reihe), so darf man schließen, daß bei der Stärke auch der der Deformation entsprechende thermische Effekt, und zwar im Sinne einer Abkühlung des Systems, auftritt; wir können ihn jedoch wegen des zeitlichen Zusammenfallens mit dem gleichsinnig verlaufenden thermischen Effekt des Schmelzprozesses nicht für sich erfassen. Wir wollen diesen hypothetischen Effekt als Deformationswärme bezeichnen.

Auf dem Wege von Zustand A nach Zustand B treten also folgende drei Wärmetönungen auf: Schmelzwärme (negativ), Deformierungswärme (negativ) und Hydrationswärme II (positiv); die Summe dieser drei Wärmetönungen wollen wir als Verkleisterungswärme bezeichnen.

Zweiter Weg: Wir stellen uns vor, daß wir die trockene unverkleisterte Stärke (I) zuerst verkleistern (Zustand II) und dann unter Hydratisierung und Quellung in den Zustand B überführen. Die Wärmetönung der Überführung von II nach B muß dann die Summe der Hydrationswärmen I und II sein. Nun läßt sich zwar der Schritt von I nach II nicht unmittelbar durchführen, weil eine Verkleisterung (die in diesem

Falle nur in einer Schmelze des Gitters und Moleküldeformierung bestehen würde), bei absolut trockener Stärke nicht gelingt, wohl aber läßt sich Zustand II durch Trocknen einer verkleisterten Stärke herstellen; damit ist wenigstens der Schritt II $\rightarrow$ B durchführbar. Die beiden Wege, die von Zustand I zum Zustand B führen, sind in dem folgenden Schema übersichtlich angegeben.



Es bedeuten hierin W_1 , W_2 usw. die Wärmetönungen der Teilschritte. Und zwar ist:

$W_1 = W(I \rightarrow A) = \text{Hydrationswärme I}$;
 $W_2 = W(A \rightarrow B) = \text{Schmelzwärme} + \text{Deformierungswärme} + \text{Hydrationswärme II} = \text{Verkleisterungswärme}$;
 $W_3 = W(II \rightarrow B) = \text{Hydrationswärme I} + \text{II}$;
 $W_4 = W(I \rightarrow II) = \text{Schmelzwärme} + \text{Deformierungswärme}$.

Von den vier Umwandlungswärmen W_1 bis W_4 sind nur die ersten drei direkt meßbar; hiervon ist W_1 schon von Rodewald gemessen worden. Aus der Differenz $W_3 - W_1$ erhält man den Wert für die Hydrationswärme II; aus der Differenz $W_2 - \text{Hydrationswärme II}$ gewinnt man den Wert für die Summe der Schmelzwärme und der Deformierungswärme: $W_2 - (W_3 - W_1) = W_2 - W_3 + W_1$. Eine weitere Differenzierung ist nicht möglich.

Versuche.

1. Bestimmung der Verkleisterungswärme $W_2 = W(A \rightarrow B)$.

Der den folgenden Versuchen zugrunde liegende Gedanke war folgender: es war die Wärmemenge als Strommenge zu messen, die nötig war, um eine Stärkesuspension von bestimmter Konzentration unter Verkleisterung von 55° auf 70° zu erwärmen, und sodann diejenige Wärmemenge, die nötig war, um diesen Kleister nach einer eingeschobenen Abkühlungsperiode erneut von 55° auf 70° zu erhitzen. Die Differenz dieser

⁴⁾ E. Wöhlisch, *Erg. Physiol.* **39**, 405 (1932); A. Küntzel, *Stiasny-Festschrift* (Darmstadt 1937), 191. (In dieser Arbeit habe ich auf S. 124 oben teils infolge eines Mißverständnisses, teils infolge ungenügender Kenntnis der diesbezüglichen Arbeiten von Wöhlisch, die Anschauung, die Wöhlisch in seinen Arbeiten über die Umwandlung des Kollagens bei der Verleimung entwickelt hat, in unrichtiger Weise wiedergegeben. Ich benütze gern die Gelegenheit, um diesen Irrtum richtig zu stellen. A. Küntzel.)

⁵⁾ K. H. Meyer und C. Ferri, *Helv. chim. Acta* **18**, 570 (1935).

⁶⁾ W. Kuhn, *Angew. Chem.* **51**, 640 (1938).

⁷⁾ Hess und B. Rabinowitsch, *Kolloid-Z.* **64**, 257 (1933).

beiden Wärmemengen mußte der bei der Verkleisterung der wassergequollenen Stärke verbrauchten Wärmemenge W_2 entsprechen.

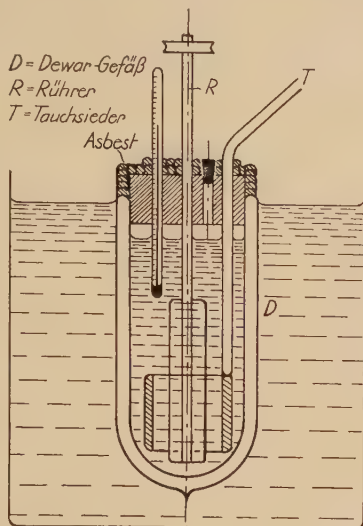


Fig. 1

Zu diesem Zweck wurde eine Kalorimeterapparatur gebaut (Fig. 1): Ein Dewargefäß D wurde so tief wie möglich in einen großen Wasserthermostaten eingetaucht; verschlossen wurde es durch einen dicken, auf seiner ganzen Oberfläche mit drei Schichten Asbestpapier verklebten Korkstopfen, der fest eingedrückt werden konnte. Im Stopfen waren drei Löcher: in der Mitte befand sich ein Glasrohr, das einem Messingrührer als Führung diente. Durch das zweite Loch wurde ein geeichtes Thermometer mit $\frac{1}{20}^\circ$ Einteilung eingeführt, welches bequem $\frac{1}{100}^\circ$ Abschätzung gestattete. Das dritte Loch war während der Versuche durch einen gut passenden kleinen Korkstopfen verschlossen und erlaubte, vor den eigentlichen Versuchen durch ein zweites Thermometer, dessen Meßbereich größer war als der des ersten Thermometers, die im Dewargefäß herrschende Temperatur, z. B. beim Vorheizen, ungefähr zu bestimmen. Durch den Stopfen führte außerdem ein fest eingepaßter Tauchsieder T, der als Heizkörper diente. Der Messingrührer R war so groß wie möglich gewählt, um eine möglichst gute Durchmischung des Inhalts des Dewargefäßes zu gestatten. Der Rührer war durch eine Spiralfeder mit dem Rührmotor des Thermostaten verbunden, dessen Geschwindigkeit durch einen Widerstand konstant gehalten wurde. Zwecks besserer Wärmeisolierung wurde bei jedem Versuch der ganze Verschluß des Dewargefäßes mit einer dicken

Lage Asbestschnur umwickelt, so daß Wärmeverluste praktisch nur durch den Rührer erfolgen konnten. Da die Verkleisterungstemperatur ungefähr 59° beträgt, wurden die Versuche bei 55° begonnen und bei 70° die Verkleisterung als beendet betrachtet. Um zu bewirken, daß die Geschwindigkeit der Vorerwärmung des Systems Stärke—Wasser vor Beginn der eigentlichen Heizperiode gleichgroß der Geschwindigkeit der Abkühlung nach Beendigung der Heizdauer (bewirkt durch die Wärmeausstrahlung des Metallrührers) war, mußte, wie empirisch gefunden wurde, die Temperatur des Thermostaten nicht auf der Mitteltemperatur $62,5^\circ$, sondern auf 70° gehalten werden. Die Stärkesuspension wurde durch genaues Einwiegen von 400 g Wasser in das trockne Dewargefäß und darauffolgendes Zusetzen von 4,0 g Stärke (gut gepulvert, von bekanntem Feuchtigkeitsgehalt) hergestellt. Die auf diese Weise genau definierten Suspensionen wurden nun unter Rühren langsam verkleistert. Aus diesen Versuchen ergab sich die Wärmemenge, die zur Erwärmung und Verkleisterung notwendig war. Das Dewargefäß wurde dann aus dem Thermostaten entfernt, der Rührer jedoch laufen gelassen. Nach 12—13 Stunden war der Kleister auf 55° abgekühlt, so daß nun an diesem Kleister die zur Erwärmung auf 70° erforderliche Wärmemenge auf die gleiche Weise gemessen werden konnte. Beim Heizen des Dewargefäßes wurden in Abständen von einer Minute Volt und Ampere abgelesen; für die Berechnung wurden die Mittelwerte aller Ablesungen genommen. Die beste Übereinstimmung der Ergebnisse ergab sich bei diesen Versuchen, wenn man sie nachts durchführte, wo Stromschwankungen des Netzes nicht mehr groß waren. Der Verlauf der Kurven ist ähnlich, wie in Fig. 3. Das Produkt von Volt, Ampere und Zeit in Sekunden (Stoppuhr) ergab mit dem Faktor 0,239 multipliziert die insgesamt dem System zugeführte Wärmemenge in cal. Diese wurde durch die Anzahl der Celsiusgrade des durchschrittenen Temperaturintervalls dividiert, wodurch man die pro Grad Erwärmung zugeführte Wärmemenge, hier 470,6 und 470,3 cal/ $^\circ$, erhielt, aus welchen man durch Subtraktion der für die Erwärmung der 400 g Wasser benötigten 400 cal den Wasserwert zu 70,4 cal/ $^\circ$ (Mittelwert) erhält. — Durch graphische Extrapolation wurde für die Anzahl der Celsiusgrade des durchschrittenen Temperaturintervalls der gleiche Wert erhalten wie bei der Berechnung aus den abgelesenen Anfangs- und Endtemperaturen. Diese Übereinstimmung zeigt, daß der Gang der Erwärmung

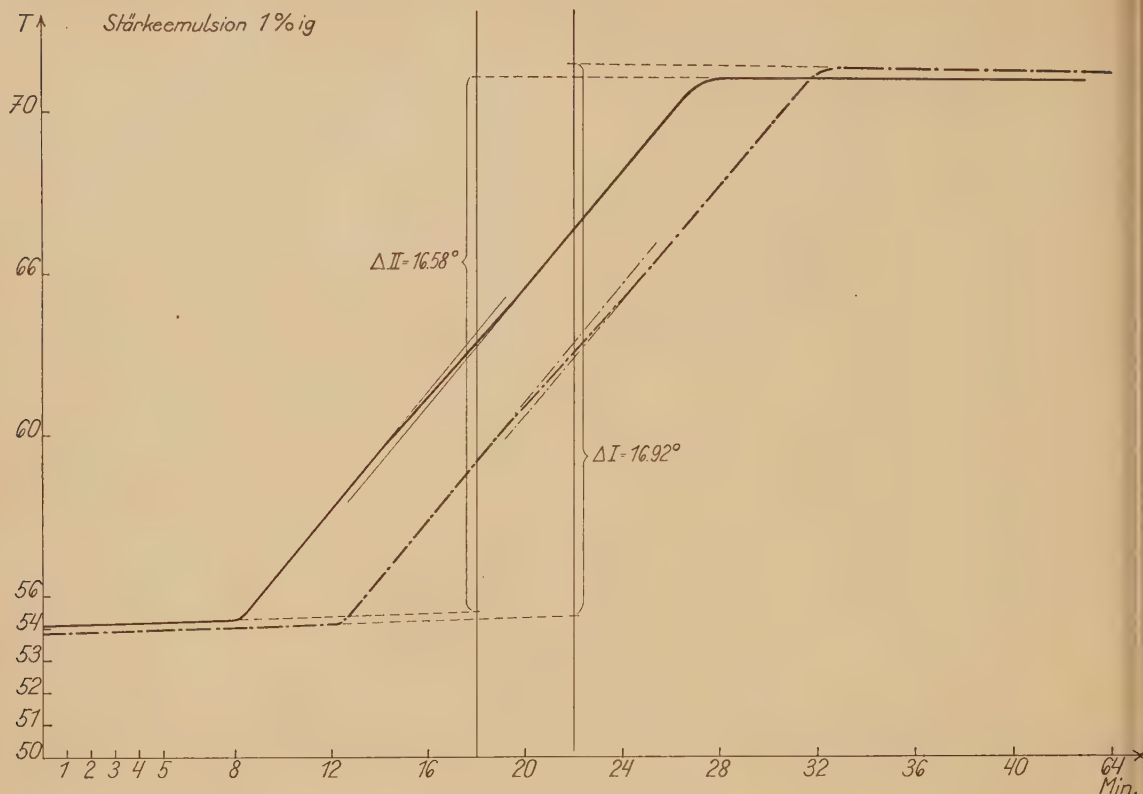


Fig. 2

des Dewargefäßes vor Beginn der inneren Heizung der gleiche war, wie der Gang der Abkühlung nach Aufhören der inneren Heizung.

Die mit 1proz. Stärkesuspensionen erhaltenen Kurven des Erwärmungsverlaufes zeigt Fig. 2. Zwischen 60 und 66° tritt eine deutliche Verlangsamung in der Erwärmung auf, was auf einen Verbrauch von Wärme hinweist (Schmelz- und Deformationswärme, vermindert um Hydrationswärme II). Es wurden bei Versuch I zur Erhöhung der Temperatur um 16,92° 8122 cal benötigt, bei Versuch II für das Temperaturintervall von 16,58° 7980 cal.

Nach entsprechender Abkühlung wurde nun der Wärmebedarf innerhalb des genannten Intervalls bei der bereits verkleisterten Stärke gemessen. Dabei fanden wir (Fig. 3) 471,8 cal pro 1° bzw. beim Wiederholungsversuch 472,3 cal. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Durch Multiplikation des Mittelwertes der beiden zuletzt angeführten Messungen mit den beiden Temperaturdifferenzzahlen, die beim Hauptversuch I und II ermittelt worden waren, erhielten wir die Wärmemenge in Kalorien, die zur Erwärmung der verkleisterten Stärke um

16,92° bzw. 16,58° C benötigt worden war. Das Ergebnis der Multiplikation betrug bei Versuch I 7982 cal, bei Versuch II 7826 cal. Durch Subtraktion dieser Werte von den bei den Hauptversuchen erhaltenen erhält man die Verkleisterungswärme W (A—B).

Versuch I	8122 cal.	Versuch II	7980 cal.
	7982		7826
	140 cal.		154 cal.

Diese Zahlen beziehen sich auf 4 g Stärke.

Die Verkleisterungswärme von 1 g Stärke beträgt demnach 35 bzw. 38,5, im Mittel 37 cal.

Versuche mit 2proz. Stärkesuspensionen scheiterten an der Unmöglichkeit, den Wärmeaustausch im verkleisterten System gleichmäßig zu erhalten. Der Kurvenverlauf war unregelmäßig. Wiederholungsversuche zeigten keine Übereinstimmung.

2. Bestimmung der Hydrationswärme II = $W_3 - W_1$.

Während es sehr einfach ist, die Hydrationswärme I der Stärke zu bestimmen (sehr

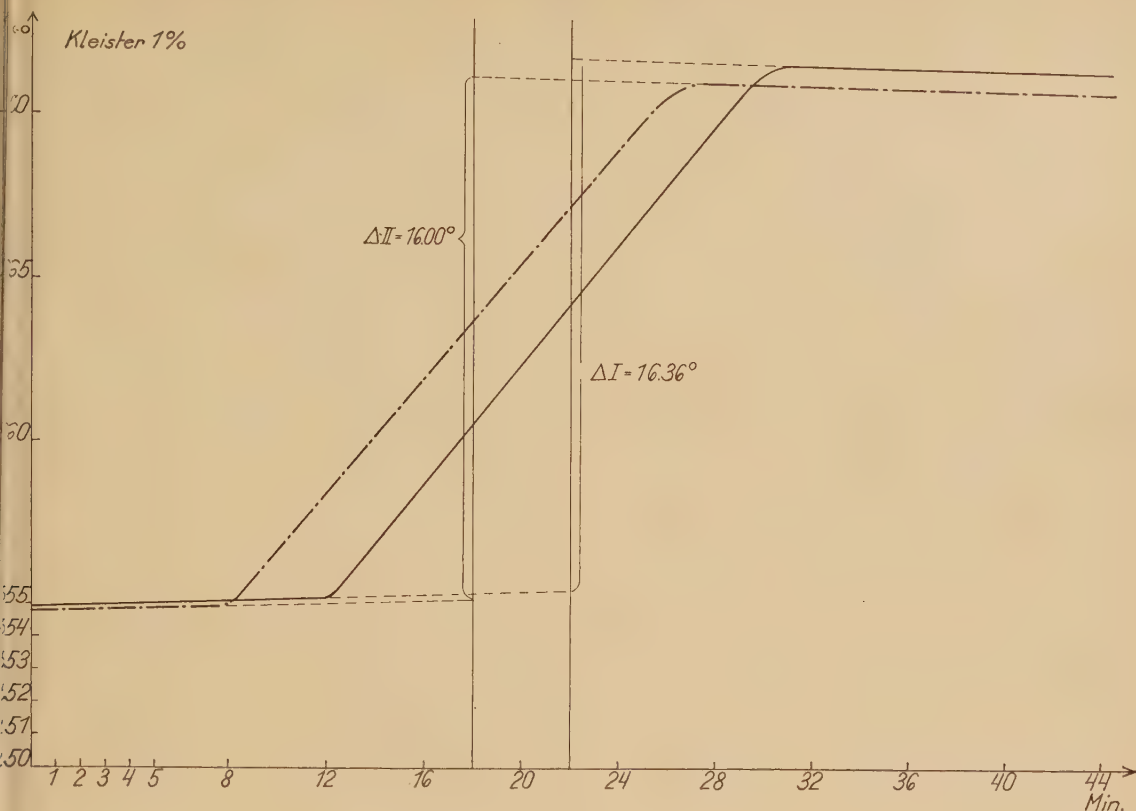


Fig. 3

exakte Versuche sind, wie schon erwähnt, von Rodewald vorgenommen worden), ist die Bestimmung von W_3 , der Hydrationswärme von bereits verkleisterter und wieder getrockneter Stärke, deswegen schwierig durchzuführen, weil es nicht ohne weiteres gelingt, einen Stärkekleister beim Trocknen in so feine Verteilung zu bekommen, daß die Hydrationsgeschwindigkeit nicht wesentlich kleiner ist als die der trocknen nativen Stärke. Schon H. Rodewald hatte versucht, die Hydrationswärme der verkleisterten Stärke zu bestimmen; zu diesem Zwecke trocknete er einen Stärkekleister zunächst auf dem Wasserbad und dann im Trockenschrank, wonach die getrocknete Masse spröde genug war, um sich in einer Mühle zu einem feinen Pulver vermahlen zu lassen. Trotz der feinen Zerteilung „entwickelte sich die Quellungswärme äußerst langsam“. Rodewald hatte deswegen den Endpunkt der Entwicklung nicht abgewartet, sondern den Versuch nach 3 Stunden abgebrochen. Die einzige Schlußfolgerung, die aus diesem Versuch gezogen werden konnte, ist, daß die Quellungswärme des trocknen Stärkekleisters höher ist als die der nativen Stärke.

Um diese Messung quantitativ durchführen zu können, war es notwendig, eine trockene verkleisterte Stärke zu verwenden, die in kurzer Zeit zu einem Hydrationsgleichgewicht gelangte. Nach einigen vergeblichen Versuchen, eine zusätzliche „Quellstärke“ herzustellen, bei welcher die Verteilung derjenigen der nativen Stärke entsprach (z. B. durch Erhitzen der luftfeuchten Stärke in Öl bei 160°), gelang es uns durch die freundliche Vermittlung des Stärkereichungsinstituts Berlin von der Firma Koehlmann in Frankfurt a. d. Oder eine großtechnisch hergestellte Quellstärke zu erhalten, welche sich für die beabsichtigten Versuche eignete.

Sie lag in Form eines feines Pulvers vor, dessen einzelne Körnchen glassplitterähnliche Gestalt hatten und in Berührung mit Wasser augenblicklich unter erheblicher Volumenvergrößerung aufquollen. Das Präparat enthielt allerdings auch noch einen schwer abzuschätzenden Anteil von unverkleisterten Stärkekörnern, die man im Polarisationsmikroskop leicht herausfinden konnte (geschätzter Anteil 5—10 Proz.). Die Apparatur, in der die Messungen durchgeführt wurden, zeigt Fig. 4.

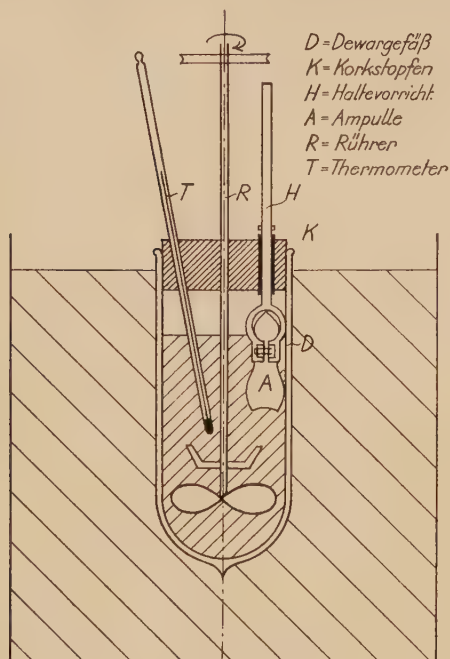


Fig. 4

Das 400 ccm fassende Dewargefäß D befand sich in einem großen Wasserthermostaten, der im Moment der ersten Messung z. B. 25,25° warm war. Verschluss wurde das Dewargefäß durch einen mit Asbest umhüllten Korkstopfen K, durch dessen drei Bohrungen der Rührer R, die Haltevorrichtung für die Ampulle A und das Thermometer T ($\frac{1}{20}^{\circ}$ Einteilung, gestattet Schätzung bis auf $\frac{1}{100}^{\circ}$) geführt werden. Zwecks besserer Wärmeisolation wurde außerdem Asbestschnur um den Korkstopfen gewickelt. Der Rührer R war so groß wie möglich gehalten, so daß eine möglichst gute Durchmischung der Stärkesuspension gewährleistet war. Außerdem war an der Achse des Rührers kurz über dem Flügel ein Zackenrad angelötet, dessen Zacken nach oben umgebogen waren. Ampulle A, in die eine genau abgewogene Stärkemenge eingeschmolzen worden war, wurde von der Haltevorrichtung H gehalten; sie hatte unten eine dünnwandige, leicht zertrümmerbare Ausweitung. Gefüllt wurde das Dewargefäß mit 300 ccm dest. Wasser, das im selben Wasserthermostaten auf 25,25° gebracht worden war, dessen Temperatur jedoch durch das Einpipettieren um 0,21° abnahm; demgemäß herrschte nach dem Verschließen des Dewargefäßes und dem Temperaturengleich im Innern von D die Temperatur von 25,04°. Nach dem Verschließen des Dewargefäßes

wurde der Temperaturengleich im Innern abgewartet, dann wurde der Rührer für einen kurzen Moment angehalten und die Ampulle durch mehrmaliges starkes Herunterstoßen von H möglichst vollständig zertrümmert. Gleich darauf wurde stark gerührt, so daß die aus der Ampulle fallende Stärke im Wasser homogen verteilt wurde. Unterdessen wurde der Anstieg der Temperatur bis zur Konstanz verfolgt. Der Wasserwert des Kalorimeters wurde nicht wie bei den vorhergehenden Versuchen durch Zuführen von Elektrowärme bestimmt, sondern durch die Lösungs- bzw. Verdünnungswärme einer genau eingewogenen Menge fester NaOH. Sämtliche Messungen wurden doppelt ausgeführt.

1. Wasserwert:

Eingewogen 5,00 g NaOH + 300 ccm Wasser.

Gemessene Temperaturdifferenz: 3,86° bzw. 3,83°.

Nach den Angaben des Landolt-Börnstein beträgt die entwickelte Wärmemenge unter Berücksichtigung der angewandten Wassermenge (133 Mol Wasser auf 1 Mol NaOH): 1230 cal. Demgemäß:

$Q = 1230/3,86$ bzw. $1230/3,83 = 319$ cal bzw. 321 cal
Davon zur Erwärmung des Wassers 300 cal 300 cal
Wasserwert 19 cal bzw. 21 cal/°
d. h. im Mittel 20 cal/°.

2. Messung der Quellungswärme von trockener, unverkleisterter Kartoffelstärke.

Einwaage: 8,378 g.

Temperaturdifferenz: 0,46°.

Entwickelte Kalorienmenge:

für 300 ccm Wasser:

$300 \cdot 0,46 = 138,0$ cal

für 8,37 g Stärke:

$8,37 \cdot 0,46 \cdot 0,3 = 1,2$ cal

Wasserwert: $20 \cdot 0,46 = 9,2$ cal

insgesamt = 148,4 cal

demgemäß Quellungswärme = $148,4/8,37 = 17,70$ cal
Bei der 2. Messung = 17,24 cal
Quellungswärme von Kartoffelstärke im Mittel = 17,47 cal/g

Der von H. Rodewald angegebenen Wert beträgt 20 cal.

3. Messung der Quellungswärme von Quellstärke:

Die Messungen wurden genau so durchgeführt, wie bei 2 beschrieben.

1. = 20,45 cal/g. 2. = 19,70 cal/g
im Mittel = 20,07 cal/g.

Die Hydrationswärme der verkleisterten Stärke beträgt also $20,07 - 17,47 = 2,6$ cal mehr als

die der unverkleisterten Stärke. Dieser Wert dürfte eher zu niedrig als zu hoch sein, weil ein Teil der Quellstärke unverkleistert war und weil es unwahrscheinlich ist, daß der verkleisterte Anteil dieses Präparates durch die Trocknungsoperation auf den gleichen Wassergehalt gebracht worden ist wie die native Stärke. Wegen der schlechteren Wasserabgabe der verkleisterten Stärke ist anzunehmen, daß die Probe der Quellstärke einen höheren Wassergehalt hatte als die der unverkleisterten Stärke.

Um auch darüber ein Bild zu bekommen, bestimmten wir die Wasserabgabe einer Probe lufttrockener Stärke im Vakuum über H_2SO_4 im Vergleich zu einer zweiten Probe dieser Stärke, welche zuerst verkleistert und dann im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Konstanz getrocknet worden war. Letztere Probe war 1,4 Proz. schwerer als die unverkleisterte, auf gleiche Einwaage berechnet. Daraus erkennt man, daß in der Tat die verkleisterte Stärke unter sonst gleichen Bedingungen Quellungswasser schwerer abgibt als native unverkleisterte Stärke. Für die Hydrationswärme II ist also der gefundene Wert von 2,6 cal als Mindestwert zu betrachten; der wirkliche Wert dürfte etwas höher liegen.

Wenn man die beiden Messungen mitein-

ander kombiniert, erhält man einen Zahlenwert für die Summe von Schmelzwärme und Deformierungswärme:

$$\begin{aligned} \text{Gesamte Verkleisterungswärme} &= W_2 && - 36,75 \text{ cal} \\ \text{Hydrationswärme II} &= W_3 - W_1 + 2,6 \text{ cal} \\ \text{Differenz} &= \text{Schmelzwärme} \\ &+ \text{Deformierungswärme} = && - 39,35 \text{ cal} \end{aligned}$$

Eine weitere Differenzierung der thermischen Messungen ist nicht möglich.

Zusammenfassung.

Die bei der Verkleisterung von Kartoffelstärke auftretenden Wärmeeffekte werden analysiert und, soweit es geht, quantitativ bestimmt.

Die gesamte Verkleisterungswärme beträgt 36,75 cal pro 1 g trockener Stärke. Sie setzt sich zusammen aus der Schmelz- und Deformationswärme (endotherm) in Höhe von — 39,35 cal und der Hydrationswärme II (exotherm) in Höhe von 2,6 cal pro 1 g trockener Stärke. Die Hydrationswärme II tritt bei der Quellung auf, welche die Stärke infolge der Verkleisterung zusätzlich erfährt. Die Hydrationswärme I (Quellungs- wärme der trocknen unverkleisterten Stärke in Wasser) wurde mit 17,47 cal bestimmt.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess, und dem Institut für Zellwollforschung, Berlin-Dahlem.

Über die Viskositätseigenschaften von Viskoselösungen.

Von W. Philippoff und H. E. Krüger (Berlin-Dahlem).

(Eingegangen am 16. Juli 1939)

1. Einleitung.

Die Lösungen von Zellulose-Xanthogenat in Natronlauge, die unter dem Namen „Viskose“ bekannt sind, haben namentlich in der Kunstseiden- und Folien-Industrie eine große Bedeutung als Zwischenprodukt. Bekanntlich bildet Zellulose als typischer Vertreter der hochpolymeren Stoffe nur kolloide Lösungen, die sich besonders durch ihre hohe Viskosität von den „normalen niedermolekularen Stoffen“ unterscheiden. Von den zahlreichen Fällen von Lösungen der Zellulose und ihrer Derivate zeichnet sich die Viskose durch zwei Eigentümlichkeiten aus: 1. Viskose ist ein hydrophiles Sol, 2. Viskose zeigt ein ausgeprägtes Altern (Nachreife), das in einer komplizierten zeitlichen Änderung der Viskosität besteht und das bei genügend langer Zeitdauer bis zur Gelatinierung der Lösung führt. Diese schon bei den Untersuchungen von Cross,

Bevan und Beadle (1893)¹⁾ bekannt gewordene Erscheinung ist in neuerer Zeit namentlich in zahlreichen japanischen Arbeiten behandelt worden.

In vorangehenden Untersuchungen sind im Rahmen der im hiesigen Institut²⁾ entwickelten Versuchsführung die Viskositätseigenschaften einer Reihe sehr verschiedenartiger Stoffe wie Zellulose-Ester und -Äther (Nitrate, Azetate, Methylate), Kautschuk, Buna, Stärke, Natrium-

¹⁾ C. F. Cross, E. I. Bevan und C. Beadle, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 1090 (1893).

²⁾ W. Philippoff und K. Hess, Z. physik. Chem. Abt. B. 31, 237 (1936); W. Philippoff, Kautschuk 12, 179 (1936); W. Philippoff und K. Hess, Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 1880 (1937); W. Philippoff, Kautschuk 13, 149 (1937); K. Hess und W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 639 (1937); W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 827 (1937); W. Philippoff und K. Hess, Ber. Dtsch. chem. Ges. 71, 841 (1938).

oleat u. a. untersucht worden. Es war von Interesse festzustellen, wie sich die Viskoselösungen hinsichtlich ihres viskosimetrischen Verhaltens in die bei den anderen Stoffen gewonnene Erfahrung einordnen.

Die Viskosität der Viskose ist für technische Zwecke in konzentrierter Lösung sehr oft untersucht worden. Doch sind die dabei meist mit der Kugelfallmethode gewonnenen Ergebnisse nicht ohne weiteres zu Aussagen über verdünnte Lösungen geeignet, da unbekannt ist, ob beim Fließen der konzentrierten Lösungen laminare stationäre Strömung herrscht und demzufolge eine einwandfreie Viskositätsmessung überhaupt durchführbar ist. R. O. Herzog und R. Gaebel³⁾ haben eine 8proz. Viskose-Lösung mit dem Couette-Apparat und T. Mukoyama⁴⁾ eine 6proz. Lösung mit dem Überlaufviskosimeter nach Ostwald-Auerbach gemessen. Andererseits haben H. L. Bredée und L. A. van Bergen⁵⁾ Konzentrationsreihen von 0,08 bis 4 Proz. bei Viskosen verschiedener Vorreife bei einer einzigen Schubspannung durchgeführt. Im Hinblick auf die Erfahrungen bei den inzwischen sehr vollständig untersuchten anderen Systemen sind aber diese Untersuchungen hinsichtlich des angewendeten Meßbereiches für Schubspannung, Geschwindigkeitsgefälle und Konzentration für einen vollständigen Überblick nicht ausreichend. Um die bisherigen Lücken in der viskosimetrischen Untersuchung der Viskose zu schließen, war daher im besonderen folgendes durchzuführen:

1. Die Untersuchung der Frage, ob konzentrierte Viskose-Lösungen (6 bis 12 Proz.) wie andere Lösungen von hochpolymeren Stoffen laminare stationäre Strömung aufweisen.

2. Die Untersuchung des ganzen zur Verfügung stehenden Konzentrationsbereiches von etwa 0,02 bis 12 Proz., um einerseits den Anschluß der bisher bei niedersten Viskositäten gemessenen Werte⁶⁾ an die technischen Bereiche herzustellen, und andererseits den gesamten Verlauf der ermittelten Viskositäts-Konzentrationskurve mit dem bei den anderen Stoffen vergleichen zu können.

3. Die Untersuchung der Strukturviskosität (Aufnahme von Fließkurven), die ebenfalls für den Vergleich mit den anderen Stoffen wichtig ist.

Außerdem ergaben sich im Laufe der Untersuchung zwei weitere Gesichtspunkte, die berücksichtigt wurden:

4. Der Einfluß der Herkunft des Zellstoffs (Fichte, Buche, Stroh usw.) auf den Verlauf der Fließkurven, sowie

5. der Einfluß der Vorreife auf den Fließkurvenverlauf.

2. Versuchsführung.

Herstellung der Viskoselösungen. Es wurden sechs Zellulosepräparate verschiedener Herkunft herangezogen, deren Bezeichnung, Herkunft und analytische Zusammensetzung in Tabelle I zusammengestellt sind. Die beiden Linters-Präparate sind technisch hergestellte Muster verschiedener Viskosität (Höhe der Viskosität eingestellt durch die Bleiche). Die Herstellung der Viskose (Konzentrationen von 2 bis 12 Gew.-Proz.) wurde für alle Versuche unter streng vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Konzentration der Tauchlauge 216 g NaOH/Lit., Tauchdauer 60 Min., Temperatur 19° C. Es wurde auf das etwa 2,7 bis 2,8fache des Einsatzgewichtes (abs. trocken) abgepreßt. Danach wurde 90 Min. bei einer Temperatur von 18 bis 19° zerfasert. Vorreife 43 bis 46 Stunden bei 20,0° C. Bei Versuch K 98 und K 99 keine Vorreife (vgl. Tab. II).

Die Alkalizellulose wurde in allen Fällen mit 30 Proz. Schwefelkohlenstoff (ber. auf α -Zellulose) während 150 Min. sulfidiert, wobei eine allmähliche Erhöhung der Temperatur von 18° auf 26° eingehalten wurde. Anschließend wurde bei 2 bis 4° während 4 Stunden in verdünnter Natronlauge gelöst und filtriert. Die Viskosen wurden bis zur Messung bei 20° aufbewahrt. Die Zeitdauer von der Herstellung bis zur Messung betrug 1 bis 2 Tage (vgl. dazu S. 222).

Die Xanthat-Viskosität wurde nach der Kugelfall-Methode mit Stahlkugeln von $\varnothing = 3,2$ mm über eine Fallstrecke von 20 cm ermittelt. Auf die Angabe von Reifezahlen wurde verzichtet, da Messungen nach der Einheitsmethode infolge der verschiedenen Konzentrationen keine vergleichbaren Werte liefern. Die Analysenergebnisse der Alkalizellulose und der daraus hergestellten Viskosen vergleiche in Tabelle II.

Die verdünnteren Lösungen bis herunter zu 0,02 Proz. sind durch Verdünnen der 2proz. Viskose mit 7,00 Proz. Natronlauge ($\eta_{rel} = 1,454$) hergestellt worden.

³⁾ R. O. Herzog und R. Gaebel, Kolloid-Z. 35, 193 (1924); 39, 252 (1926).

⁴⁾ T. Mukoyama, Kolloid-Z. 41, 62 (1927); vgl. auch Ch. S. Venable, J. phys. Chem. 29, 1239 (1925); S. J. Iwasaki und E. Sugino, J. Soc. chem. Ind. Japan 35, 358B (1932).

⁵⁾ H. L. Bredée und L. A. van Bergen, Chem. Weekblad 30, 223 (1933).

⁶⁾ Th. Lieser und R. Ebert, Liebigs Ann. Chem. 532, 94 (1937).

Tabelle I. Eigenschaften und Zusammensetzung der verwendeten Zellulosepräparate.

Zellulosepräparat	Trocken- gehalt in Proz.	α - Zellulose Proz.	β - Zellulose Proz.	γ - Zellulose Proz.	Summe Proz.	Asche Proz.	Kupfer- zahl	Kupramin- Viskosität
Fichtenzellstoff DKS/y*)	91,5	88,0	4,3	7,4	99,7	0,27	0,75	20,4
Kiefernzellstoff Bl 181**)	91,9	89,2	4,3	6,0	99,5	0,17	1,05	9,8
Buchenzellstoff FK 130†)	91,7	87,2	5,2	7,4	99,8	0,26	1,11	19,48
Strohzellstoff Bl 83**)	92,6	87,4	3,5	7,1	98,0	0,46	0,55	7,62
Linters I ††)	93,2	94,5	4,1	0,7	99,3	0,47	0,89	10,8
Linters II ††)	93,5	99,8	0,2	0,2	100,2	0,05	0,27	34,8

*) Handelsübliches Muster der Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof.

**) Versuchsmuster der Phrix-Forschungs-Gesellschaft m. b. H., Hirschberg.

†) Handelsübliches Muster der Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke, Königsberg.

††) Handelsübliches Muster der Firma P. Temming A. G., Glückstadt.

Fortsetzung von Tabelle I.

Zellulosepräparat	Alkohol- extrakt Proz.	Dichlor- methan- extrakt Proz.	Tollens- Zahl Proz.	Eisengehalt Proz.	Blattgewicht abs. trocken g/m ²	Dicke mm
Fichtenzellstoff DKS/y	0,63	0,52	2,54	0,0058	570	0,72
Kiefernzellstoff Bl 181	0,27	0,048	4,83	0,007	453	0,53
Buchenzellstoff FK 130	0,38	0,30	5,20	0,012	614	0,68
Strohzellstoff Bl 83	0,30	0,11	5,93	0,0052	490	0,63
Linters I	0,29	0,07	0,62	0,0027	588	1,18
Linters II.	0,27	0,10	0,15	0,0013	Flocke	—

Fortsetzung von Tabelle I.

Zellulosepräparat	Laugen- aufnahme Proz.	Lineare Aus- dehnung	$[\eta]$ Viskose	$[\eta]$ Kuoxam	$[\eta]$ Viskose $[\eta]$ Kuoxam	$[\eta]$ Viskose ohne Vorreife	$[\eta]$ Viskose ohne Vorreife $[\eta]$ Kuoxam
Fichtenzellstoff DKS/y	565	282	1,85	3,66	0,505	3,20	0,875
Kiefernzellstoff Bl 181	561	367	2,11	2,64	0,80	—	—
Buchenzellstoff FK 130	567	458	1,82	3,59	0,506	—	—
Strohzellstoff Bl 83	446	233	1,67	2,31	0,725	—	—
Linters I	680	264	1,40	2,78	0,505	—	—
Linters II.	—	—	2,54	4,46	0,570	—	—

Viskositätsmessung. Die Untersuchung der konzentrierteren Viskosen erfolgte im früher beschriebenen Kapillarviskosimeter⁷⁾ mit auswechselbaren Kapillaren bzw. anschließend mit dem Hochdruckviskosimeter, während die verdünnten Viskosen (unterhalb 1 Proz.) mit dem

Ubbelohde-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau (Schott und Gen., Jena) untersucht wurden. Die Temperatur der Viskosimeter war 20° und wurde durch Anwendung des Ultharmostaten nach Höppler auf $\pm 0,01^\circ \text{C}$ konstant gehalten. Ein Skalenteil der Stoppuhr = $\frac{1}{20}''$.

⁷⁾ W. Philippoff, Kolloid-Z. 75, 155 (1936).

Tabelle II. Zusammensetzung und Eigenschaften der Alkalizellulose aus den verwendeten Zellstoffen sowie der daraus hergestellten Viskose.

Versuch Nr.	Bez. der Zellulose	Analyse der Alkalizellulose			Vorreife Dauer in Std.n.*	Analyse der Viskose		Kugelf. Viskose Sek.
		Ges. NaOH Proz.	Na ₂ CO ₃ Proz.	α -Zell. Proz. Preßfaktor		α -Zell. Proz.	NaOH Proz.	
K 69	DKS/y	15,00	1,91	34,2 2,685	45,5	6,01	6,83	18,2
K 70	DKS/y	14,98	1,37	33,45 2,755	45,0	1,99	7,08	0,4
K 75	DKS/y	15,64	0,95	32,05 2,692	44,0	9,97	6,76	189
K 76	DKS/y	15,16	0,84	33,13 2,750	43,0	11,19	6,72	990
K 77	DKS/y	15,06	0,74	33,28 2,728	43,0	10,08	6,80	277
K 78	DKS/y	15,08	1,48	33,01 2,740	46,0	2,02	6,88	2,8
K 81	Linters I	15,12	1,36	36,88 2,583	43,0	6,02	6,86	4,2
K 82	Linters I	15,06	1,27	37,13 2,720	43,0	9,89	6,81	57,1
K 84	Linters I	14,82	0,79	37,70 2,650	44,0	9,95	6,89	42,5
K 95	Bl 83	15,24	1,27	32,62 2,775	44,5	10,10	6,88	113
K 96	Bl 181	14,88	1,37	33,20 2,730	43,0	10,03	6,63	455
K 97	FK 130	15,24	1,80	32,98 2,540	45,0	10,07	6,81	165
K 98	DKS/y	15,15	0,80	32,50 2,683		10,03	6,94	3120
K 99	DKS/y	15,12	1,59	32,50 2,730		6,26	6,82	303
K 100	Linters II	15,38	1,91	36,75	44,0	6,23	7,10	78,8
K 65	DKS/y				43,0	8,02	7,07	61
K 68	DKS/y	14,96	1,48	32,80		3,99	6,42	31,2
K 62	DKS/y	14,84	1,27	35,08	45,0	3,92	6,46	2,1

*) Alle Messungen wurden bei 20° C durchgeführt.

3. Versuchsergebnisse.

Der Nachweis der laminaren stationären Strömung. Ebenso wie bei den anderen früher untersuchten Systemen ließen sich bei den Viskoselösungen unter Anwendung von mehreren Kapillaren in der üblichen Art Fließkurven ermitteln, woraus zu folgern ist⁸⁾, daß auch bei den Viskoselösungen laminare stationäre Strömung vorhanden ist. Dementsprechend liefern die Kugelfallmessungen einen Punkt der Fließkurve, d. h. eine brauchbare Materialkonstante, für die man allerdings nicht weiß, zu welcher Schubspannung der gemessene Wert zuzuordnen ist, da die Schubspannung beim Kugelfallversuch nicht ohne weiteres berechenbar ist.

Da es aus experimentellen Gründen noch nicht möglich ist, noch höhere Fließgeschwindigkeiten bzw. Schubspannungen zu erreichen, stellen die gemessenen Fließkurven nur den unteren

Teil der im allgemeinen S-förmigen Fließkurve dar. Auf Grund von Überslagsrechnungen dürften die Kugelfallmessungen etwa im Bereiche von η_0 liegen, so daß derartige Messungen zur Bestimmung von η_0 herangezogen werden können.

Die Untersuchung von Fließkurven bei verschiedenen Konzentrationen (vgl. Fig. 1). Der Verlauf der Fließkurven ist weitgehend denen bei anderen Zellulosederivaten annähernd gleicher Viskosität $[\eta]$ ähnlich. Man kann daraus folgern, daß die Viskose-Lösungen einen den andern Zelluloselösungen analogen Aufbau besitzen.

Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von η_0 . Die Ergebnisse sind in Fig. 2 zusammengestellt, worin auch die Versuche von H. L. Bredée und L. A. van Bergen aufgenommen sind. Qualitativ entspricht die Konzentrationskurve durchaus der der Nitrozellulose, doch zeigt der genauere Vergleich

⁸⁾ W. Philippoff, Kolloid-Z. 75, 142 (1936).

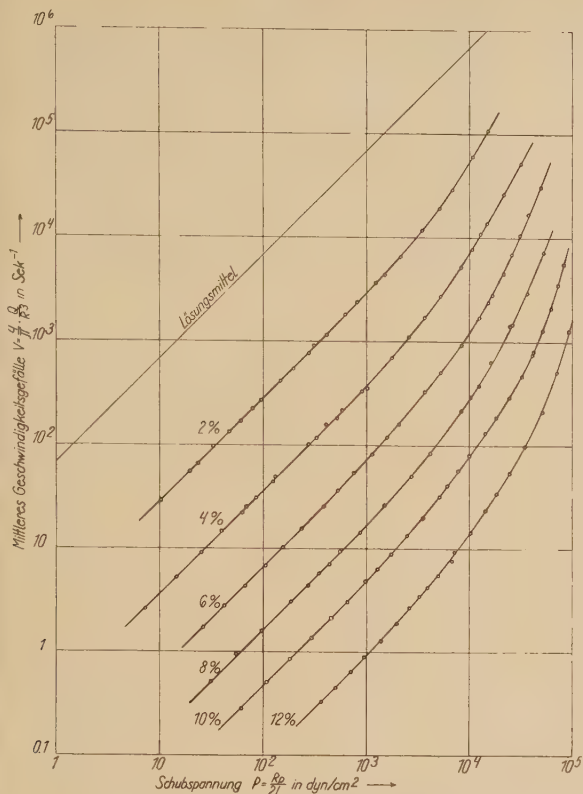


Fig. 1. Fließkurven von Viskose aus Fichtenzellstoff bei 2- bis 12proz. Lösungen.

(Tab. III) gewisse Unterschiede (vgl. unten). Das für Nitrozellulose gültige 8. Potenzgesetz⁹⁾ gilt auch für Viskoselösungen. Diese Gültigkeit gestattet die Ermittlung der Neigung der η_0 -Konzentrationskurve bei kleinsten Viskositäten $[\eta]$ aus jedem Meßwert. Aus Tabelle III geht hervor, daß in dem technisch wichtigen Bereich die Konstanz von $[\eta]$ bis auf 2 Proz. gewährleistet ist, was durchaus dem Ergebnis bei anderen Stoffen entspricht. Es ist bemerkenswert, daß diese hohe Genauigkeit auch bei Viskose erreicht wird, wenn man berücksichtigt, daß die Untersuchung mit getrennt hergestellten Viskoselösungen hergestellt worden ist. Es ergibt sich, daß für alle chemischen Behandlungen sowie für Vorreife und Nachreife eine Reproduzierbarkeit von mindestens 2 Proz. besteht.

Der herausfallende Punkt bei 12 Proz. ist nicht unverständlich, da die Herstellung von derartig hochviskosen Lösungen (Viskosität etwa 1000 Poise) besonders hinsichtlich der Homogeni-

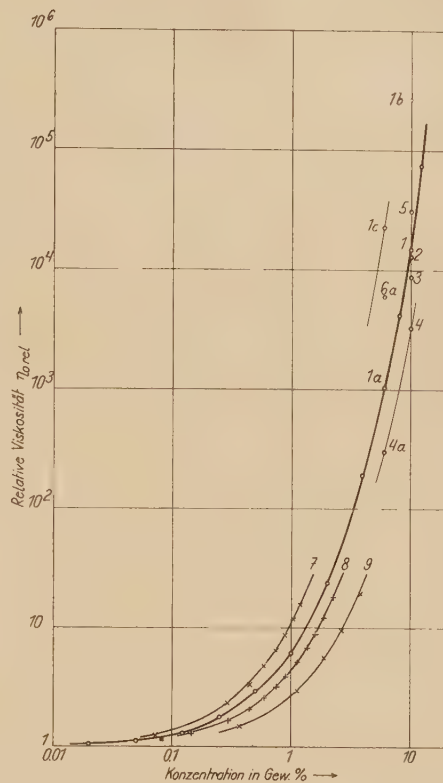


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit von η_0 bei Viskose; 1 Fichtenholzcellstoff; 1c wie 1, aber ungereift; 2 Strohcellstoff; 3 Buchenzellstoff; 4 Linters I; 5 Kieferncellstoff; 6 Linters II; Kurven 7, 8 und 9 entsprechen den Werten von H. L. Bredée und L. A. van Bergen.

sierung der Lösung mit Schwierigkeiten verbunden ist und die Nachreife bei den höheren Konzentrationen besonders schnell verläuft.

Anders verhält es sich bei den systematischen Abweichungen bei Konzentrationen unterhalb von etwa 1 Proz., bei denen $[\eta]$ einen ausgeprägten Gang aufweist und mit abnehmender Konzentration ansteigt. Ein hier nicht weiter angeführter Vergleich hat gezeigt, daß auch die Werte von H. L. Bredée und L. A. van Bergen denselben Gang für $[\eta]$ zeigen und daß der Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit für die Viskosität bei den drei von den holländischen Forschern untersuchten Viskoselösungen weitgehend derselbe ist wie bei den hier untersuchten Lösungen (Ungültigkeit der 8. Potenzformel unterhalb 1 Proz.).

Die Untersuchung des Einflusses der Herkunft des Zellstoffes aus dem Verlauf der Fließkurve. Aus einer früheren Unter-

⁹⁾ W. Philippoff und K. Hess, Z. physik. Chem. Abt. B. 31, 237 (1936); K. Hess und W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 639 (1937).

Tabelle III. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Viskose-Lösungen aus Fichtenzellstoff (DKS/y).

Kurve Nr. in Fig. 3	Viskose Nr. in Tabelle II	α -Zellulose Proz.	NaOH Proz.	η_{rel}	$[\eta]$
—	K 76	11,99	6,72	75000	[2,04]
1	K 75	9,97	6,76	14800	1,86
—	K 65	8,02	7,07	4150	1,84
1 a	K 69	6,01	6,83	1050	1,84
—	K 62	3,92	6,46	190	1,90
—	K 70	1,99	7,08	23,8	1,95
—	aus K 70 verdünnt	1,00	7,00	6,10	2,03
—	aus K 70 verdünnt	0,50	7,00	2,88	2,26
—	aus K 70 verdünnt	0,25	7,00	1,77	2,37
—	aus K 70 verdünnt	0,123	7,00	1,29	2,10
—	aus K 70 verdünnt	0,05	7,00	1,113	2,16
—	aus K 70 verdünnt	0,02	7,00	1,047	2,35

} $\pm 0,04$

suchung¹⁰⁾ ist bekannt, daß die Fließkurve — im Gegensatz zur Größe $[\eta]$ — auf die Polydispersität von Hochpolymeren in Lösung anspricht, indem eine größere Polydispersität einen flacheren Verlauf der Fließkurve zur Folge hat. Es war nicht anzunehmen, daß Zellstoffe verschiedener Herkunft (Fichte, Kiefer, Buche, Stroh) bzw. gebleichte Linters denselben Polydispersitätsgrad zeigen, um so weniger, als sie durch verschiedene Aufschlußverfahren gewonnen worden sind. Andererseits ist auch verständlich, wenn bei dem Vergleich dieser Zellstoffe nicht gleiche Viskositäten $[\eta]$ herangezogen werden können, denn diese Größe ist sehr empfindlich gegen die verschiedenen Einflüsse bei Kochung und Bleiche, die infolge der verschiedenen Herkunft der Ausgangsfaser unmöglich konstant gehalten werden können.

Zunächst wurde als Konzentration 10 Proz. gewählt, da hierbei die Fließkurven im größten Meßbereich aufgenommen werden können. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 zusammengestellt. Um zu zeigen, daß für den Vergleich der verschiedenen Zellstoffe die jeweils benutzte Konzentration nicht entscheidend ist, ist der Vergleich im Falle der niederviskosen Linters auch auf die 6proz. Viskoselinters ausgedehnt worden (Kurve 1a und 4a), wobei ein grundsätzlicher Unterschied nicht zu erkennen ist. Die Werte von $[\eta]$ für die niederviskosen Linters und den Fichtenzellstoff entsprechen bei 6 und 10proz. Lösungen der 8. Potenzformel. Ein Vergleich der $[\eta]$ -Werte für alle untersuchten Zellstoffe ist in Tabelle IV durchgeführt.

Aus Fig. 3 geht hervor, daß die Fließkurven der verschiedenen Zellstoffe, abgesehen von der verschiedenen Viskosität η_0 , einen weitgehend

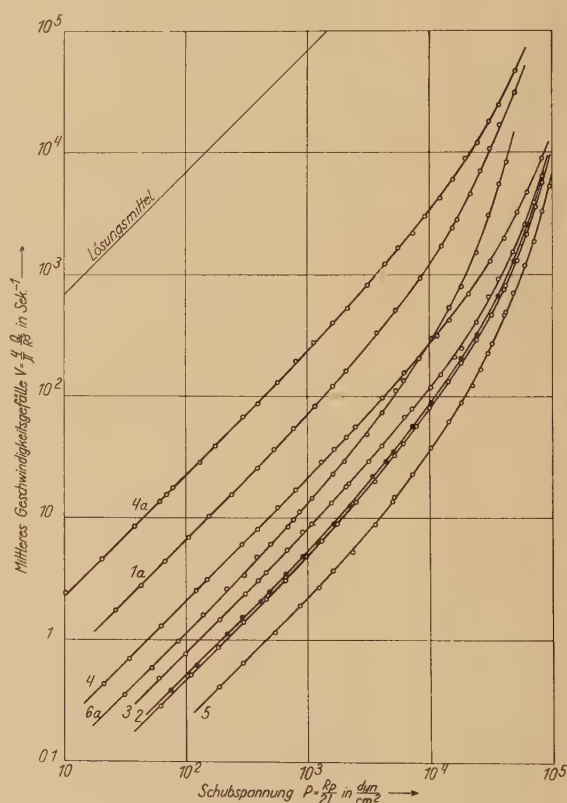


Fig. 3. Fließkurven von Viskose aus Zellstoffen verschiedener Herkunft; Bezeichnungen vgl. Tab. IV.

ähnlichen Verlauf haben, also keine großen Verschiedenheiten in der Polydispersität erkennen lassen. Besonders auffallend ist der Vergleich von Buchen- und Fichtenzellstoff, deren Fließkurven im ganzen Bereich genau parallel zueinander verlaufen. Im Gegensatz hierzu hatte sich bei einem Vergleich der Nitrate von Baumwolle und Ramie ein deutlicher Unterschied in den

¹⁰⁾ W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 827 (1937).

Tabelle IV. Einfluß der Zellstoffart auf die Viskosität der Viskose.

Kurve Nr. in Fig. 3	Viskose Nr. in Tab. II	Zellstoffsorte	α -Zellulose Kom.-Proz.	NaOH Proz.	η_{rel}	$[\eta]$
1	K 75	Fichtenzellstoff DKS/y	9,97	6,76	14800	1,86)
1a	K 69	Fichtenzellstoff DKS/y	6,01	6,83	1050	1,84)
2	K 97	Buchenzellstoff FK 130	10,07	6,81	13500	1,82
3	K 95	Strohzellstoff BI 83	10,10	6,88	8800	1,67
4	K 94	Linters I	9,95	6,89	3350	1,41)
4a	K 81	Linters I	6,02	6,86	300	1,38)
5	K 96	Kiefernzellstoff BI 181	10,03	6,63	31000	2,11
6a	K 100	Linters II	6,23	7,10	6100	2,54

Fließkurven ergeben¹¹⁾, allerdings bei $[\eta]$ -Werten von über 10. Das übereinstimmende Verhalten bei Buchen- und Fichtenzellstoff ($[\eta]$ -Werte bei etwa 2) läßt vermuten, daß die etwa vorhandenen Unterschiede in der Polydispersität der verschiedenen Zellwandpräparate durch Kochprozeß, Bleiche und Vorreife weitgehend ausgeglichen worden sind. Jedenfalls zeigt dieser Vergleich, daß in diesem Viskositätsbereich von $[\eta] = \sim 2$ die Konstante $[\eta]$ allein genügt, um eine Viskose zu charakterisieren, ohne die vollständige Fließkurve bestimmen zu müssen.

Aus Fig. 3 ergibt sich ferner, daß ein deutlicher Einfluß der Herkunft des Zellstoffs auf den Verlauf bzw. die Lage der Fließkurve der Viskose besteht. Gemäß Fig. 1 und 2 ist der Konzentrationseinfluß auf die Fließkurven besonders groß und übersteigt den Einfluß der Herkunft erheblich. Um beide Einflüsse quantitativ vergleichen zu können, sind die Werte für η_0 aus Fig. 3 in Fig. 2 als Funktion der Konzentration aufgetragen. Es ergibt sich, daß die Herkunft des Zellstoffs die Viskosität $[\eta]$ der Viskoselösungen bei den untersuchten Zellstoffen im Verhältnis 1:2 beeinflussen kann (vgl. Tab. IV).

Untersuchung des Einflusses der Vorreife der Alkalizellulose auf die Fließkurve der Viskose. Nach der Untersuchung von E. Heuser und M. Schuster¹²⁾ u. a. und besonders den sehr sorgfältigen Messungen von A. Lottermoser und F. Wultsch¹³⁾ erfolgt bei der Reife der Alkalizellulose in Luft ein äußerst starker Abbau der Zellulose, der sich in einer irreversiblen Abnahme der Viskosität äußert. Grundsätzlich ist also der Vorreifeprozess in seiner Wirkung gleich dem Bleichprozeß, bei dem ebenfalls ein Abbau erfolgt, der sich in der Viskosität äußert. Um beide Einflüsse auf die Fließkurve

kennenzulernen, wurde der Fichtenzellstoff auch mit wesentlich verminderter Vorreifezeit (Vorreife nur Zerfaserungsdauer von ~ 2 Stunden) zu einer Viskose von 6 und 10 Proz. verarbeitet. Aus Tabelle V geht hervor, daß der Einfluß der Vorreife für das herangezogene Beispiel in einer Abnahme der Viskosität der Viskose von 3,20 auf 1,85 besteht (1:1,75). Der Einfluß dieses Abbaus auf die Fließkurve geht aus Fig. 4 hervor. Da die 10proz. Lösung der ungereiften Viskose infolge der sehr großen Viskosität von 4000 Poise nur ungenaue Werte von η_0 zu bestimmen gestattet, ist die 6proz. Lösung (Kurve 1a, 1c und 6a) für die Beurteilung der Verhältnisse günstiger. Durch die Vorreife wird die Lage der Fließkurve der Viskose von 1c auf 1a in Richtung höherer Geschwindigkeitsgefälle (Viskositätsabnahme!) verschoben. Dabei bleibt η_∞ praktisch unverändert. Der Viskositätsunterschied beträgt bei den höheren Schubspannungen nur etwa 30 Proz., während sich die Viskositäten bei kleinen Schubspannungen (η_0) wie 1:2 verhalten.

Diese Eigentümlichkeit der Fließkurve ist besonders im Hinblick auf den Spinnvorgang bemerkenswert. Beim Spinnen beträgt die Schubspannung etwa 10^5 bis $2 \cdot 10^5$ dyn/cm² bzw. das Geschwindigkeitsgefälle etwa 10^4 sec⁻¹. Das Spinnen erfolgt also in einem Bereich, in dem die durch die Vorreife bedingten Unterschiede entsprechend Fig. 4 weitgehend ausgeglichen sind. Dadurch wird der große Vorteil der Fließkurve gegenüber der Kugelfall-Methode für die Beurteilung der Spinnlösungen bzw. des Spinnvorganges selbst ersichtlich. Die Fließkurve umfaßt Viskositätsmessungen auch unter den Spinnbedingungen, während die Kugelfallversuche Werte (η_0) liefern, die 20 bis 50mal höher sind als die unter den Spinnbedingungen gültigen.

Es war weiterhin aufschlußreich festzustellen, ob die ungereifte Viskose aus Fichtenzellstoff mit der gereiften Viskose aus den viskoserer Linters, die eine ähnliche Viskosität in 6proz. Lösung zeigen, identisch ist. Der Vergleich von Kurven

¹¹⁾ W. Philippoff und K. Hess, Z. physik. Chem. Abt. B. 31, 237 (1936).

¹²⁾ E. Heuser und M. Schuster, Cellulosechem. 7, 17 (1926).

¹³⁾ A. Lottermoser und F. Wultsch, Kolloid-Z. 83, 180 (1938).

Tabelle V. Einfluß der Vorreife (Alkalizellulose) auf die Viskosität der Viskose (Fichtenzellstoff DKS/y).

Kurve Nr. in Fig. 4	Viskose Nr. in Tabelle II	Reifezeit in Stunden	α -Zellulose Proz.	NaOH Proz.	η_{rel}	$[\eta]$
1	K 75	44 (20°)	9,97	6,76	14800	1,86
1a	K 69	45,5 (20°)	6,01	6,83	1050	1,84
1b	K 98		10,03	6,94	270000	(3,01)
1c	K 99		6,26	6,82	22500	3,20

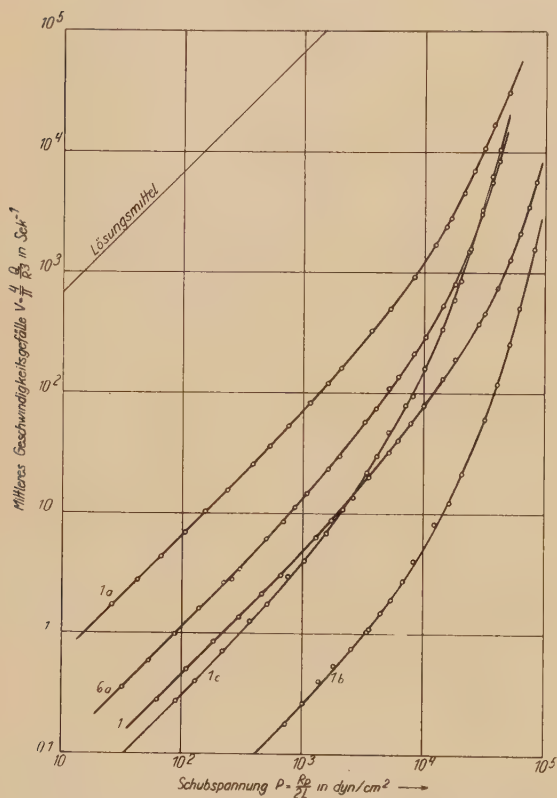


Fig. 4. Fließkurven von Viskose (Fichten-Zellstoff bei verschiedener Vorreife). 6a Linters II; übrige Bezeichnungen vgl. Tab. V.

1c und 6a in Fig. 4 zeigt, daß dieses nicht der Fall ist. Zwar ist der Verlauf der beiden Fließkurven bei kleineren Schubspannungen in beiden Fällen sehr ähnlich, doch schneiden sich die Kurven bei höheren Schubspannungen. Es ergibt sich also, daß die Vorreife auf den Fichtenzellstoff doch anders wirkt als der Bleichprozeß auf die Linters, wenngleich der Unterschied nicht sehr groß ist.

Die Abnahme von $[\eta]$ durch die Vorreife entspricht gemäß Fig. 4 einem Abfall von 3,2 auf 1,85 (1:1,73), während Lottermoser und Wulsch etwa 1:3 angeben. Hinsichtlich der Schwierigkeit bei den vorliegenden Versuchen, die Vorreifezeit der Viskose mit geringer Vor-

reife exakt auf Null einzustellen, kann man hierbei durchaus von einer befriedigenden näherungsweisen Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit denen von Lottermoser und Wulsch sprechen.

Der Einfluß der Nachreife auf die Fließkurve ist im Gegensatz zum Einfluß auf die Hottenroth-Reifezahl nur unbedeutend, wie dies bereits vor längerer Zeit von Herzog und Gaebel¹⁴⁾ sowie von Mukoyama¹⁵⁾ festgestellt worden ist. Nach den hiesigen Versuchen ruft die Nachreife (2 Tage) eine Erhöhung von η_0 um etwa 20 Proz. hervor, die sich bei der Aufnahme einer Fließkurve, die etwa 2 bis 3 Stunden in Anspruch nimmt, nicht störend bemerkbar macht. Das Ergebnis zeigt ferner, daß die Aufbewahrung der Viskoselösungen von der Herstellung bis zur Durchführung der Meßreihen, die mitunter 1 bis 2 Tage dauerte, für das Ergebnis der Versuche praktisch ohne Bedeutung ist.

Während längerer Zeit tritt aber bei der Nachreife eine ganz erhebliche Viskositätssteigerung ein, die bekanntlich bis zur Gelatinierung der Lösung führt (Abscheidung von Hydratzellulose-Gel).

4. Folgerungen.

Vergleich mit anderen Hochpolymeren. Zur Durchführung des Vergleichs mit anderen Hochpolymeren, insbesondere anderen Zellulosederivaten, ist in Fig. 5 eine Fließkurve von Viskose (Kurve 6), mit Fließkurven von Nitrozellulose, Azetylzellulose und Kautschuk (vgl. Tab. VI) bei gleicher Konzentration (10 Proz.) und möglichst gleichem $[\eta]$ zusammengestellt. Danach reiht sich die Viskose den anderen Hochpolymeren in ihrem Fließverhalten gut ein.

Einfluß der Zusammensetzung des Zellstoffs auf die viskosimetrischen Eigenschaften der Viskose. Vergleicht man die Viskositäten der aus den verschiedenen Zellstoffen hergestellten Viskoselösungen mit den Viskositäten der Zellstoffe in Kupferoxydammoniak, so ergibt sich gemäß Tabelle I, daß die $[\eta]$ -Werte der Kuoxam-Lösungen zum Teil er-

¹⁴⁾ R. O. Herzog und R. Gaebel, loc. cit.

¹⁵⁾ T. Mukoyama, loc. cit.

Tabelle VI. Erläuterungen zu Fig. 5. (Zu S. 223.)

Kurve Nr. in Fig. 5	Stoff	Lösungsmittel	η_{rel}
1	Crepe-Kautschuk mast.	Toluol	2250
2	Sheet-Kautschuk mast.	Toluol	5000
3	Nitrozellulose E 950	Butylazetat	5700
4	Buna 115	Tetrachloräthan	5700
5	Cellit L	Dioxan	7000
6	Viskose (DKS/y)	7 Proz. NaOH	14800
7	Viskose (Bl 83)	7 Proz. NaOH	8800

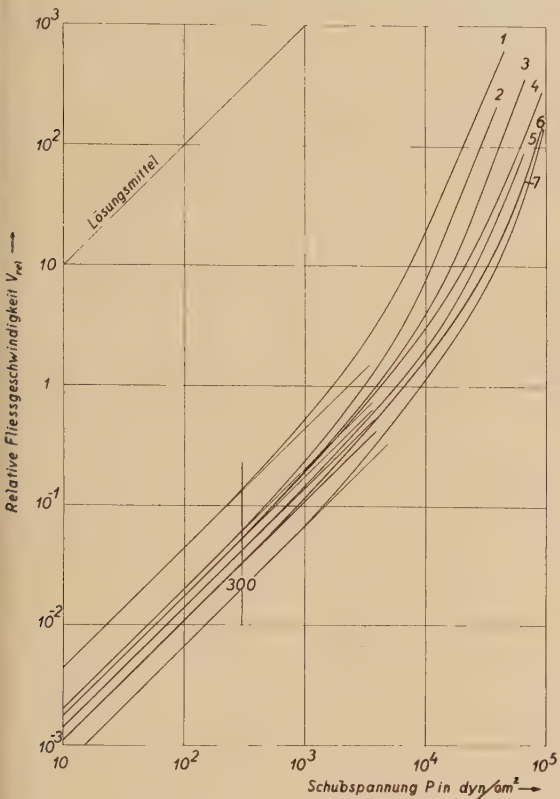


Fig. 5. Die Fließkurve von Viskose (6) im Vergleich mit Fließkurven von Nitrozellulose in Butylazetat, von Cellit in Azeton und Kautschuk in Toluol; 10proz. Lösungen (vgl. dazu Tab. VI).

heblich höher als die Werte für die Viskoselösungen liegen, was wohl ohne weiteres auf den Abbau bei der Vorreife zurückgeführt werden kann. Die Abnahme der Viskosität der Viskoselösungen entspricht aber keineswegs der Viskosität der Präparate in der Kuoxam-Lösung. Ordnet man die Ausgangspräparate nach fallenden Werten für $[\eta]$ in Kuoxam, so erscheint die Reihenfolge bei den Werten für die Viskoselösungen oft umgekehrt. Betrachtet man als Abbauverhältnis $[\eta]_{Viskose}/[\eta]_{Kuoxam}$, so ergibt sich, daß dieses Verhältnis für die verschiedenen Zellstoffe beträchtlich variieren kann. Eine Ursache

hierfür ist zunächst nicht anzugeben. Es ist möglich, daß die Nichtzellulosebestandteile der Zellstoffe, die für alle Präparate verschieden sind, den Abbau bei der Vorreife maßgebend beeinflussen.

5. Zusammenfassung.

Es wurden Viskositätsmessungen an Viskose von 0,02 bis 12 Proz. durchgeführt und Fließkurven für Lösungen von 2 bis 12 Proz. aufgenommen. Dabei wurde Herkunft des Zellstoffs und Dauer der Vorreife der Alkalizellulose variiert. Es ergibt sich, daß das viskosimetrische Verhalten der Viskose bis auf kleine Abweichungen im Gebiet starker Verdünnung weitgehend dem der zum Vergleich herangezogenen anderen Zelluloselösungen ähnlich ist. Die Konzentrationskurve für eine Viskose läßt sich entsprechend der 8. Potenzformel berechnen.

Die weitgehende Ähnlichkeit der Fließkurven der verschiedenen Viskosen erlaubt durchaus die Berechnung von $[\eta]$ direkt aus einer einzigen Messung von η_{rel} nach der 8. Potenzformel, z. B. durch Kugelfallmessung, insofern der Kugelfallapparat in Poise geeicht ist und die Viskosität der Natronlauge bekannt ist. Dies bedeutet, daß man gewünschtenfalls aus den technischen konzentrierten Viskosen die Xanthogenat-Viskosität (d. i. Viskosität einer 1proz. Viskose) berechnen kann. Ebenso läßt sich, wenn erwünscht, der Polymerisationsgrad nach Staudinger direkt aus den Kugelfallmessungen bestimmen, wobei nach Staudinger und Daumiller¹⁶⁾ eine Konstante $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2,5 \cdot 10^{-4}$ einzusetzen ist. Ob die Umrechnung in Polymerisationsgraden statt der unmittelbaren Angabe in $[\eta]$ einen besonderen Wert hat, soll hier nicht weiter diskutiert werden. Es sei bemerkt, daß der Wert von $[\eta] \approx 2$ für Viskose sehr ähnlich den Werten für andere Spinnlösungen (Kupferoxydammoniak, Cellit, Nitrozellulose) und mastizierten Kautschuk ist, wie aus der Tabelle von Hess und Philippoff¹⁷⁾ zu entnehmen ist.

¹⁶⁾ H. Staudinger und G. Daumiller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1995 (1938).

¹⁷⁾ K. Hess und W. Philippoff, loc. cit.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Reaktionen im festen Zustand.

Von J. Arvid Hedvall und Günther Cohn (Göteborg).

- I. Definition des Gebiets.
- II. Historische Übersicht.
- III. Thermodynamische Beziehungen.
- IV. Umsetzungstypen.
 1. Additive Reaktionen.
 2. Doppelte Umsetzungen.
- V. Reaktionskinetik und Mechanismen.

1. Diffusionsvorgang.
Allgemeine Beziehungen — Diffusionsarten — Den Diffusionsbeziehungen gehorchende Reaktionen — Spezielle Diffusionsverhältnisse elektrisch geladener Partikeln — Aus elektrischen Daten völlig berechenbare Reaktionen — Diffusionsmechanismus (reversible Fehlordnung — irreversible Gitterstörungen).

2. Grenzflächenvorgang.
Quantitativ erfaßbare Grenzflächenvorgänge — Testverfahren und qualitatives Bild bei Pulverreaktionen.

VI. Möglichkeiten der Aktivitätsbeeinflussung.

I. Definition des Gebiets.

Als Reaktionen im festen Zustand sind solche Vorgänge in festen Phasen oder in Systemen fest — nicht fest zu bezeichnen, deren Ablauf durch einen Platzwechsel wanderungsfähiger Partikeln in mindestens einer der festen Phasen bedingt ist. Im folgenden sollen in erster Linie die Verhältnisse bei wirklichen chemischen Umsetzungen dargestellt werden. Dabei ergibt sich von selbst auch ein Eingehen auf andere zugehörige Prozesse wie Diffusion, Leitfähigkeit, Rekristallisation, Bildung fester Lösungen usw. Bei der Behandlung wird auf Kristalle als den überwiegend auftretenden Festkörpern Bezug genommen; sie gilt aber grundsätzlich auch für amorphe Stoffe.

Der Definition entsprechend sind Reaktionen auszuschließen, welche lediglich an einer festen Grenzfläche vor sich gehen, z. B. manche thermische Zerfallsprozesse, Auf- oder Abbau fester Phasen durch flüssige oder gasförmige Medien. Es sollen jedoch an Betrachtung der Bedeutung der Oberflächenaktivität eines festen Stoffes für sein Reaktionsverhalten auch Grenzflächenerscheinungen mit herangezogen werden, welche den betreffenden Faktor mit besonderer Deutlichkeit hervortreten lassen.

Im folgenden wird eine Übersicht über die typischen Reaktionsverhältnisse und über den gegenwärtigen Stand des Gebiets zu geben versucht, und zwar ohne Rücksichtnahme auf den zeitlichen Entwicklungsgang. Eine detailliertere und vollständigere Darstellung findet sich in den Monographien von Jost (1) und von Hedvall (2). Vorgänge in rein metallischen Systemen — z. B. Bildung und Zerfall von Verbindungen, Konzentrationsausgleich, Ordnungsübergänge sollen nicht beschrieben werden, da sie in der metallographischen Literatur erschöpfend behandelt sind.

II. Historische Übersicht.

Reaktionen im festen Zustand sind trotz ihrer häufig beträchtlichen Geschwindigkeit lange un-

beachtet geblieben, wohl weil die Anschauungen vom Festkörper der Vorstellung einer Beweglichkeit seiner Bausteine widersprachen. Andererseits lagen seit langem wissenschaftliche Beobachtungen wie unbewußte technische Anwendungen vor. Die ersten Untersuchungen wurden auf metallographischem Gebiet ausgeführt. Im Jahre 1820 beobachtete Faraday (3) die Legierungsbildung von Fe und Pt, und nachdem schon eine Reihe entsprechender Beobachtungen vorlag, wurde von Roberts-Austen (4) 1896 bei den unerwartet niedrigen Temperaturen von 100–200° die Diffusion von Au in Pb gemessen. Nichtmetallische Systeme wurden zum ersten Male systematisch von Spring (5) 1885, allerdings unter irrtümlicher Auswertung behandelt. 1910 beschrieb Cobb (6) Reaktionen zwischen Quarz oder Aluminiumoxyd und Kalk oder Kalziumsulfat, deren Ablauf in fester Phase von Cobb allerdings nicht klar erkannt wurde. Nachdem allgemein das Reaktionsvermögen fester Stoffe nachgewiesen worden war [Hedvall (7) 1914/15], ist in der Folgezeit eine immer lebhaftere Entwicklung und Bearbeitung dieses Gebiets erfolgt. Die erzielten Fortschritte stehen in engem Zusammenhang mit den Erkenntnissen über das Wesen der Kristalle.

III. Thermodynamische Beziehungen.

Nachdem schon van't Hoff (8) gezeigt hatte, daß bei Reaktionen zwischen festen Phasen ein dem Massenwirkungsgesetz entsprechendes Gleichgewicht nur im Falle von Mischkristallbildung bestehen kann, ist von Tammann (9) die einseitige exotherme Richtung des Reaktionsverlaufs spezieller thermodynamisch begründet worden. Der stabile Endzustand des völligen Verschwindens der unterschüssigen Komponenten wird bei Reaktionen in Pulvermengen allerdings nur selten erreicht werden. Möglichkeiten für das Auftreten eines Gleichgewichts liegen ferner bei Beteiligung flüssiger oder gasförmiger Komponenten an der Reaktion vor oder bei kleiner Reaktionswärme und einer Differenz zwischen den (molaren) Entropien der gebildeten Stoffe und der Summe der Entropien der Ausgangsstoffe. Im letzteren Fall liegt das Gleichgewicht bei einer singulären Temperatur entsprechend etwa einem kristallographischen Umwandlungspunkt eines einheitlichen Stoffes. Unter diesen Bedingungen muß aber die Reaktionsgeschwindigkeit klein und häufig kaum feststellbar sein. Bei der Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen kann bei den Drucken, bei welchen sich die Pulverreaktionen normalerweise abspielen, das Volumarbeitsglied im thermodynamischen Potential vernachlässigt werden. Bei höheren Drucken sind dagegen weniger einfache Verhältnisse möglich, indem — je nach den Unterschieden im Molvolumen der reagierenden Stoffe und der Reaktionsprodukte bzw. deren Druckkoeffizienten — auch temperaturabhängige Gleichgewichte auftreten können. Vor Erreichung der stabilen Endzustände können energiereiche Zwischenphasen gebildet werden. Messungen von Fricke (10) und Mitarbeitern ergaben, daß der Wärmehalt eines Reaktions-

systems konstant bleiben kann; da die Reaktion unter Abnahme der freien Energie fortschreiten muß, findet demnach eine Entropievermehrung des Systems während der Reaktion statt, solange die energiereichen Zwischenphasen bestehen.

Als Beispiel für ein Gleichgewicht, welches sich zufolge der Anwesenheit eines Gases mit hinreichender Geschwindigkeit einstellt, sei das von Jander (11) untersuchte System: $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2 = \text{ca. } 34 \text{ Kal.}$ angeführt, dessen Gleichgewichtskurve sich in Übereinstimmung mit der Nernst'schen Gleichung berechnen ließ.

In ausschließlich fester Phase verlaufen die Reaktionen unter Wärmeentwicklung. Für isotherme Messungen ist daher, abgesehen von endothermen Systemen, durch geeignete Reaktionsbedingungen für einen hinreichend langsamen Verlauf zu sorgen; z. B. kann man die Ausgangsstoffe statt als Gemisch in Form gegeneinander gepreßter Zylinder anwenden, wodurch der Umsatz außerordentlich verlangsamt wird. In der Mehrzahl der praktischen Fälle wird aber ein Reaktionsgemisch zufolge der geringen spezifischen Wärmen und Wärmeleitfähigkeiten von Kristallen durch die Umsetzung mehr oder weniger über die Temperatur des Reaktionsraums erhitzt. Zu Aufschlüssen über diese Reaktionen eignet sich daher die Methode der Erhitzungskurven (12). In Fig. 1 gibt die obere Kurve (a) den bei einer bestimmten Temperatur T_r durch das Einsetzen einer lebhafteren Umsetzung im Reaktionsgemisch auftretenden Temperaturanstieg über die entsprechenden Temperaturen der reaktionslosen Nullkurve (b) wieder, welche z. B. nach beendeter Reaktion mit

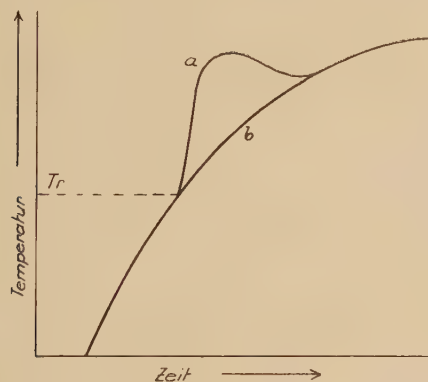


Fig. 1

Auftreten von Reaktionen auf Erhitzungskurven.

demselben Gemisch aufgenommen werden kann. Die „Reaktionstemperaturen“ sind zwar unscharf definiert, aber von großer praktischer Bedeutung und für die betreffenden Systeme charakteristisch. Bei großer Wärmetönung kann der Verlauf sogar ein verpuffungsartiger sein. Fischbeck (13) führte daher die Bezeichnung „Verpuffungstemperaturen“ ein. Es muß fallweise geprüft werden, ob durch die Reaktion nichtfeste Phasen erzeugt werden, die die späteren Stadien beeinflussen. Aus der Reaktionswärme und dem von Reaktions- und Nullkurve umschlossenen Flächenstück kann nach Tamman (9) und Mitarbeitern der Umsetzungsgrad annähernd ermittelt werden.

IV. Umsetzungstypen.

Da der Umsatz nur durch die Berührungsfläche aneinandergrenzender Phasen erfolgen kann, sind unabhängig von den Molverhältnissen und der Zahl der reagierenden Kristallarten nur Reaktionen zwischen 2 Komponenten zu betrachten, welche gegebenenfalls stufenweise zum Endprodukt führen. Jander und Petri (14) haben direkt gezeigt, daß die ternären Verbindungen Gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) und Anorthit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) aus den Einzeloxyden nicht unmittelbar, sondern über binäre Verbindungen gebildet werden.

1. Additive Reaktionen. Die meisten Umsetzungen gehen als additive Reaktion vor sich, die dem Typ nach am einfachsten ist: $A + B \rightarrow C$. (A) und (B) können reine Elemente oder Verbindungen mit einer gemeinsamen Komponente oder auch im Falle der Bildung einer festen Lösung an sich auch Stoffe ohne gemeinsamen Bestandteil sein. Das Reaktionsprodukt (C), durch welches im Fortlauf der Reaktion der Platzwechsel erfolgen muß, tritt — im idealisierten Fall — nur bei Fehlen von Mischbarkeit mit (A) oder (B) als eine weitere dritte Phase zwischen den Ausgangsstoffen auf. Andernfalls bilden sich, je nachdem ob völlige oder begrenzte Mischbarkeit vorliegt, eine einzige oder zwei neue Phasen innerhalb der ursprünglichen aus.

Von Vorgängen mit reinen Elementen seien zunächst die zahlreichen Diffusionsprozesse in Metallen (15) angeführt. Eine tabellarische Übersicht über Systeme mit völliger wie mit begrenzter Mischbarkeit ist von Jost (1, S. 131f.) gegeben worden. Diffusionspartner können auch Nichtmetalle sein wie H, N, C usw. Im gelösten Zustand sind sie jedoch ebenfalls als „metallische“ Komponenten aufzufassen, da von Cohn (16) und Mitarbeitern im Falle H in Pd und von Seith und Kubaschewski (17) bei C in Fe Kationenwanderung von H bzw. C nachgewiesen worden ist. Eine Prüfung auf ein entsprechendes Verhalten von Si in Metallen wäre von Interesse. Wirkliche Reaktionen stellen die Anlaufvorgänge dar, bei welchen auf einem Metall durch Angriff eines Metalloids eine Deckschicht erzeugt wird. Sobald sich dabei ein porenfreier (und mechanisch unverletzter) Überzug gebildet hat, muß die weitere Reaktion unter Diffusion durch die Anlaufschicht hindurch stattfinden. Nach Pilling und Bedworth (18) kann ein zusammenhängender Überzug nur auftreten, wenn das Volumen der Anlaufverbindung größer ist als das des Metalls. Diese Bedingung ist hinsichtlich der Korrosionsschutzwirkung der Anlaufschichten von Bedeutung. Für eine Reihe Metalloxyde hat Fischbeck (19) die betreffenden Volumquotienten zusammengestellt. Für die Reaktionen in fester Phase sind die Anlaufvorgänge deswegen wichtig, weil einige mittels verhältnismäßig einfacher Modellvorstellungen theoretisch vollständig gedeutet werden konnten, was bei den übrigen Reaktionen nur ausnahmsweise möglich ist. In vielen und praktisch bedeutsamen Fällen sind aber auch die Anlaufvorgänge kompliziert. Als Beispiel nennen wir die von Fischbeck und Salzer (20) untersuchte Oxydation des Eisens. In Fig. 2 sind die bei 1030° mit Wasserdampf gebildeten Oxydschichten dargestellt. Hier können die verschiedenen Phasen zwischen reinem Metall und der höchsten, von Temperatur und Sauerstoffdruck bedingten Oxydationsstufe auftreten, denn jede Phase koexistiert mit jeweils nur einer Nachbar-

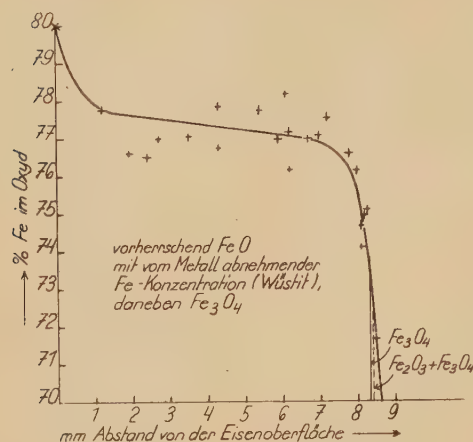


Fig. 2. Verzunderung von Eisen.

phase, und ihre Ausbildung erfolgt nach Maßgabe der nach innen abnehmenden Sauerstoffaktivität dort, wo die Gleichgewichtsbedingungen für sie erfüllt sind. Da bei merklicher Umsatzgeschwindigkeit an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen ein Gleichgewicht nicht eingestellt zu sein braucht, können auch miteinander nicht im Gleichgewicht befindliche Phasen nebeneinander vorkommen. Außerdem ist mit einem Einfluß von Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung und von Keimbildungsgeschwindigkeiten auf die Ausbildung der einzelnen Oxydstufen zu rechnen, und es ist natürlich, daß derartige Anlaufvorgänge noch immer im Detail nicht aufgeklärt sind.

Die additiv miteinander reagierenden Verbindungen sind meist binäre. Als Beispiel für einen davon abweichenden Fall sei die Forsteritbildung aus Enstatit und Magnesiumoxyd genannt, die von Jander und Wührer (21) untersucht und von Goldschmidt (22) zur Herstellung hochfeuerfesten Materials verwandt wurde. Häufig geht man nicht von den Reaktionspartnern direkt aus, sondern aus Beständigkeits- und anderen Gründen von Verbindungen, die bei den betreffenden Reaktionsbedingungen unter Gasentwicklung in den gewünschten Stoff übergehen, z. B. benutzt man statt Oxyde Karbonate, Nitrate, Sulfate usw. Der additive Typ der Reaktion bleibt dabei prinzipiell erhalten, da an der Bedingung, daß die Reaktion durch Platzwechsel in einem aus zwei Stoffen gebildeten Reaktionsprodukt erfolgt, durch die Gasentwicklung nichts geändert wird. Die Mannigfaltigkeit der additiv gebildeten Produkte ist aus den folgenden Beispielen zu ersehen, welche auch die Bedeutung dieser Reaktionen für die verschiedenen Zweige der Chemie zeigen.

Feste Lösungen sind dargestellt worden in Systemen mit lückenloser Mischbarkeit wie $\text{CoO}-\text{ZnO}$ (7a), $\text{CoO}-\text{MgO}$ (7a, 23), $\text{CoO}-\text{MnO}$ (7b), $\text{CoO}-\text{NiO}$ (7b, 23), $\text{NiO}-\text{MnO}$ (24), $\text{NiO}-\text{MgO}$ (23, 24), $\text{CaO}-\text{CdO}$ (25), $\text{BaO}-\text{SrO}$ (26), $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (27, 28), mit teilweiser Mischbarkeit wie $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (27), Mn_2O_3 (28), $\text{CdO}-\text{MnO}$, $\text{MgO}-\text{MnO}$ (29), CaO mit mehreren Oxyden (25). Kupfer(I) halogenide oder -sulfide bilden mit Silberhalogeniden oder -sulfiden Mischkristalle teils mit, teils ohne Mischungslücke. Hierbei erfolgt die Diffusion schon um 200° herum

schnell und kann zum quantitativen Austausch führen, so daß auf diese Weise die reinste Darstellung von manchen Kupferverbindungen (z. B. von Cu_2S) möglich ist (30). Schließlich sei die Bildung einer Art festen Lösung aus SiO_2 und Fe_2O_3 erwähnt (31), welche schon von 575° ab mit merklicher Geschwindigkeit statt hat. Auch bei wirklicher Verbindungsbildung sind häufig Ausgangsstoffe im Reaktionsprodukt löslich (32, 33, 34, 35).

Bei der Bildung von Verbindungen kann es sich entweder um Doppelsalzbildung wie Ag_2HgJ_4 (36), Ag_4PbJ_8 (37) handeln oder um die Bildung von Produkten aus einer basischen und einer sauren Komponente. Reaktionen von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Sb_2O_3 , As_2O_3 mit einer großen Zahl basischer Oxyde sind von Tammann (9) und Mitarbeitern beschrieben worden. Entsprechend wurden Stannat (7b), Uranate (38), Niobate und Tantalate (39) dargestellt. Eine Reihe von Spinellen ist von Holgersson und Karlsson (40) und von Natta und Passerini (41) dargestellt und kristallographisch untersucht worden: CoAl_2O_4 (vgl. auch 7b), CoFe_2O_4 , CoCr_2O_4 , CuAl_2O_4 (siehe auch 42), MgAl_2O_4 , MgFe_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnCr_2O_4 , MnFe_2O_4 , CaIn_2O_4 , CdIn_2O_4 . Krause und Thiel (33) haben die Spinellbildung hinsichtlich ihrer Anwendung als keramische Farbkörper untersucht. Ferrite sind von Hilpert (34) und Mitarbeitern behandelt worden. Betreffs zahlreicher Arbeiten auf silikat- und zementchemischem Gebiet wird auf die Darstellung von Lea und Desch (43) und auf die bei Hedvall (2, S. 202ff.) zitierte Literatur verwiesen. Hier seien nur einige Verbindungen genannt, deren Bildungsverhältnisse in neuerer Zeit eingehend untersucht worden sind: ZnAl_2O_4 (44, 45), MgAl_2O_4 (46, 47), CoAl_2O_4 (48), CaFe_2O_4 (49), ZnFe_2O_4 (50, 51, 10), BaFe_2O_4 (52), ZnCr_2O_4 (51, 53, 54), MgCr_2O_4 (55), MgTiO_3 (56), ZnTiO_3 (31), PbTiO_3 (57), Ca-silikate (58, 59), Mg, Sr, Basilikate (21), Zn, Cu, Ni, Co-silikate (60), Pb-silikate (61).

Soweit in den genannten Systemen durch Erhitzungskurven oder auf anderem Wege Reaktions-temperaturen ermittelt wurden, haben sich bei vergleichbaren Bedingungen keine allgemeineren Regelmäßigkeiten ergeben, als daß sie häufig — worauf zuerst Tammann (9) aufmerksam gemacht hat — mit der Temperatur lebhaften Platzwechsels eines der Ausgangsstoffe zusammenfallen, welche z. B. als Rekristallisations- oder Zusammenbackungstemperatur bestimmt werden kann. Tammann und Mansuri (62) führten dies durch Messung der Temperatur aus, bei welcher ein in der Substanz bewegter Rührer stehen blieb. Dabei ergab sich die Regelmäßigkeit, daß diese Temperatur bei Metallen 0,33, bei Salzen und Oxyden 0,57 und bei organischen Verbindungen 0,9 der absoluten Schmelztemperatur betrug (63). Die Natur des endgültigen Reaktionsproduktes kann je nach Mischungsverhältnis, Temperatur und Zeitdauer wechseln. Fig. 3 zeigt die zeitliche Reihenfolge der Verbindungsbildung in einem äquimolaren SiO_2 - CaO -Gemisch bei 1200° nach Jander und Hoffmann (58). Es besteht aber oft zufolge der Kristallbildungs- und Diffusionsverhältnisse eine Tendenz, auch unter verschiedenen Ausgangsbedingungen ein und dasselbe Primärprodukt zu bilden. Jander (21, 58) und Mitarbeiter haben gefunden, daß aus Erdalkalioxyd und SiO_2 zuerst immer Orthosilikat gebildet wird, aus Gemischen von CaO und Al_2O_3 bildet sich nach Dyckerhoff (64) primär Mono-

Tabelle I.

System	Molproportionen der Verbindungen, die aus dem Schmelzfluß entstehen	Primärprodukt bei Reaktionen im festen Zustand
MgO—Al ₂ O ₃	1:1	MgO · Al ₂ O ₃
CaO—Al ₂ O ₃	3:1, 5:3, 1:1, 3:5	CaO · Al ₂ O ₃
BaO—Al ₂ O ₃	3:1, 2:1, 1:1	BaO · Al ₂ O ₃
CaO—Fe ₂ O ₃	2:1, 1:1	CaO · Fe ₂ O ₃
MgO—TiO ₂	2:1, 1:1	MgO · TiO ₂ *)
MgO—SiO ₂	2:1, 1:1	2 MgO · SiO ₂
CaO—SiO ₂	3:1, 2:1, 3:2, 1:1	2 CaO · SiO ₂
SrO—SiO ₂	2:1, 1:1	2 SrO · SiO ₂
BaO—SiO ₂	2:1, 1:1, 2:3, 1:2	2 BaO · SiO ₂
PbO—MoO ₃	2:1, 1:1	PbO · MoO ₃
PbO—WO ₃	2:1, 1:1	PbO · WO ₃
CaO—MoO ₃	Zustandsdiagramm unbekannt, bisher nur 1:1 dargestellt	CaO · MoO ₃
CaO—WO ₃		CaO · WO ₃
BaO—MoO ₃		BaO · MoO ₃
BaO—WO ₃	Zustandsdiagramm unbekannt, bisher nur 1:1 und 1:2 dargestellt	BaO · WO ₃
MeO—UO ₃		MeO · UO ₃

(Me = Mg, Ca, Sr, Ba,
Zn, Cd, Hg, Pb, Ni)

*) Primärprodukt nach (56).

kalziumaluminat. Diese Regelmäßigkeit gilt, solange bei der Reaktion merkliche Diffusionswege zurückzulegen sind. Hild und Trömel (65) fanden, daß im System CaO—SiO₂ beim Mischungsverhältnis 1:1 die Orthosilikatstufe um so schneller durchlaufen wird, je feiner das Pulver ist, und Thilo und Rogge (66), die auf die beschränkte Gültigkeit dieser Regel aufmerksam gemacht haben, konnten aus dem entsprechenden Gemisch von MgO und SiO₂ bei „molekularer“ Verteilung direkt das Metasilikat herstellen. Wenn aber Gemische von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Primärprodukts zur Anwendung kommen, dann können durch Reaktionen im festen Zustand völlig reine Verbindungen dargestellt werden und auch solche, die bei Reaktion im Schmelzfluß weniger einheitlich gebildet würden. Dies zeigt folgende, von Jander (67) zusammen-

gestellte Tabelle I.
Eine Gruppe additiver Reaktionen von außer-gewöhnlicher Intensität sind Umsetzungen mit einem sauerstoffabspaltenden Oxyd als basischer Ausgangskomponente, bei welchen gegebenenfalls gleichzeitig das zweite Oxyd aufoxydiert wird. Hedvall (68) und v. Zweigbergk beschrieben Reaktionen von BaO₂ mit SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃, U₃O₈, MnO, Fe₂O₃ unter Bildung von Titanat, Chromat, Uranat, Manganat, Ferrat; von Tammann (9) wurden Reaktionen von CeO₂ mit SiO₂, WO₃, V₂O₅ gefunden. Eine Beschleunigung durch Weiteroxydation ist bei diesen Systemen und dem oben- genannten BaO₂ + SiO₂ nicht möglich, im Falle der Silikatbildung lag dennoch die Reaktionstemperatur bei etwa 300°, und nach Erhitzen auf 800° innerhalb 5 Minuten war der Umsatz praktisch vollständig.

2. Doppelte Umsetzungen. Doppelte Um- setzung liegt vor, wenn aus den Ausgangsstoffen simultan zwei Reaktionsprodukte gebildet werden nach dem Schema: A + B → C + D. (A) und (B) sind Verbindungen oder eines von beiden ist ein

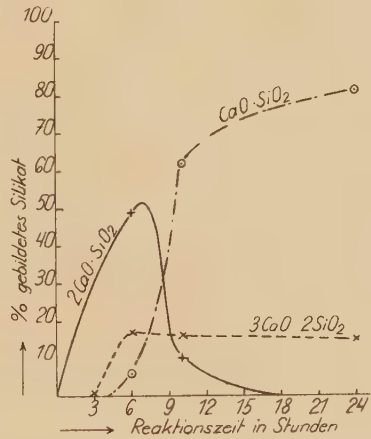
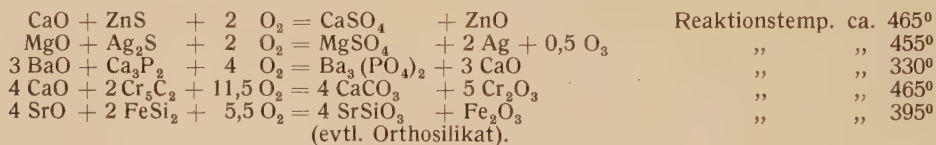


Fig. 3. Reihenfolge der Verbindungsbildung im System CaO + SiO₂.

Element. Die Reaktion muß, abgesehen von Ober- flächendiffusion, durch Platzwechsel in den beiden Produktschichten fortschreiten, welche dabei neben- oder hintereinander gelagert sein können. Die Zahl der diffundierenden Partikelarten kann je nach dem System wechseln. In vielen Fällen wird ein gegenseitiger Austausch von Bestandteilen der Ausgangskomponenten stattfinden, und solche Pro- zesse entsprächen doppelten Umsetzungen im stren- geren Sinne. Bei anderen Reaktionen wieder braucht nur ein einziger Bestandteil wandlungsfähig zu sein. Die Reaktion verläuft dann in der Weise, daß bei- spielsweise aus (B) ein Bestandteil unter Hinter- lassung des Produktes (D) wegwandert und mit (A) zu (C) zusammentritt. Hierbei müssen die Produkt- schichten hintereinander zwischen (A) und (B) liegen. Die Zahl der in doppelte Umsetzungen ausführenden Systemen möglichen Phasen kann stark variieren und

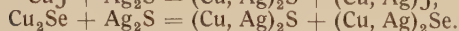
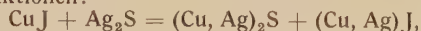
ist außer von den Mischbarkeiten auch vom Reaktionsmechanismus (Anzahl wanderungsfähiger Teilchensorten und Diffusionsrichtung) abhängig. Seien z. B. (A) und (B) binäre Verbindungen MeX und Me''X'' , und von den Produkten sei Me''X mit MeX mischbar. Wenn die Reaktion zufolge (gegenläufiger) Wanderung von ausschließlich Me und Me'' vor sich geht, so können die Schichten in der Reihenfolge: $(\text{Me}, \text{Me''})\text{X}/(\text{MeX''})/\text{Me''X''}$ wachsen. Bei Wanderung von X und X'' dagegen ergäben sich die Schichten: $\text{MeX}/\text{MeX''}/\text{Me''X}/\text{Me''X''}$. In einem äquimolaren Gemisch würden natürlich bei vollständigem Umsatz die Ausgangsphasen verschwinden. Die Verhältnisse werden kompliziert, wenn die reagierenden Stoffe höher zusammengesetzte Verbindungen sind oder die Möglichkeit zur Ausbildung verschiedener Produkte während des Reaktionsablaufs besteht. Auch bei doppelten Umsetzungen geht man häufig von Stoffen aus, die bei den Reaktionsbedingungen in die gewünschten Partner zerfallen. Zuweilen ist es möglich, die Intensität der Umsetzung durch Kopplung mit einem anderen exothermen Vorgang, z. B. Oxydationsprozeß, zu erhöhen.

Beispiele für Umsetzungen mit einem Element als Ausgangskomponente sind die Reaktionen von Metallen mit Verbindungen, welche edlere Metalle enthalten. Tammann (9) und Mitarbeiter haben die Reaktionen: $\text{Cu} + \text{HgCl}_2 = \text{CuCl} + \text{HgCl}$; $\text{Mg} + \text{ZnS} = \text{Zn} + \text{MgS}$; $\text{Fe} + \text{PbO} = \text{Pb} + \text{FeO}$; $\text{Fe} + \text{CuO} = \text{Cu} + \text{FeO}$; $\text{Fe} + \text{PbSO}_4 = \text{Pb} + \text{FeSO}_4$; $\text{Zn} + 2 \text{AgJ} = 2 \text{Ag} + \text{ZnJ}_2$ untersucht, von denen die drei letzteren einen stürmischen Verlauf zeigen. Entsprechende Reaktionen von Mg , Al , Zn , Pb , Sn



Derartige Reaktionen haben ebenfalls eine Bedeutung für metallurgische Prozesse. Die Reaktionstemperaturen sind nicht einheitlich, der Reaktionsbeginn liegt aber bei um so tieferer Temperatur, je basischer das betreffende Oxyd ist.

Zu doppelten Umsetzungen unter gegenseitiger Austauschdiffusion von Ionen sind vor allem Verbindungen befähigt, die in Elementarionengittern kristallisieren, in welchen jeweils eine Ionensorte durch die entsprechende der anderen Komponente ersetzt werden kann. Hierzu gehören die von Tubandt und Reinhold (74) bei 200 – 300° untersuchten Reaktionen:



Zufolge der Mischkristallbildung führen die Reaktionen zu einem Gleichgewicht, auf welches das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist und das sich aus der Reaktionswärme in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert berechnen läßt. Entsprechende Umsetzungen der Alkalihalogenide untereinander sind von Link und Wood (75) ausführlich untersucht worden. Wenn kein Gleichgewicht dabei möglich ist, ist die Reaktionsrichtung dadurch gegeben, daß sich jeweils große bzw. kleine Ionen miteinander verbinden, entsprechend einer positiven Differenz der Bildungswärmen bzw. Gitterenergien

mit verschiedenen Oxyden und Karbonaten sind von Garre (69) beschrieben worden. Unter besonders übersichtlichen Bedingungen hat Wagner (70) die Reaktionen: $\text{Cu} + \text{AgCl}$ (AgBr); $\text{Pb} + \text{AgCl}$ und $\text{Co} + \text{Cu}_2\text{O}$ studiert. Derartige Reaktionen im festen Zustand sind für die Metallurgie von Interesse.

Freies Metall kann nach Biltz und v. Mühlendahl (71) auch aus Sulfiden leicht reduzierbarer Metalle und basischem Oxyd bei Sauerstoffausschluß dargestellt werden gemäß den (exothermen) Umsetzungen:



Diese Umsetzungen finden z. B. mit BaO und Cu_2S , CuS , PbS statt. Gegebenenfalls muß das Schwermetalloxyd in der zweiten Stufe durch ein Reduktionsmittel reduziert werden. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktionsfolge:



auf welcher ein von Kalling (72) angegebenes Eisengewinnungsverfahren beruht.

Der ersten Stufe entsprechende doppelte Umsetzungen können bei basischen Oxyden und Sulfiden, Phosphiden, Karbiden, Siliziden usw. auftreten, sofern die Reaktionswärme ausreichend ist. Hedvall und Norström (73) haben gezeigt, daß diese Reaktionen bei Gegenwart von Sauerstoff direkt zu Sauerstoffsäuresalzen führen. Vielfach verlaufen die Reaktionen mit großer Vollständigkeit bei niedrigen Temperaturen, so daß auch Salze von verhältnismäßig geringer thermischer Stabilität, jedoch z. B. nicht Nitrate aus Nitriden gebildet werden können, z. B.

von End- und Ausgangsstoffen. Aus NaBr und KCl bilden sich demnach NaCl und KBr als stabile Phasen aus, während umgekehrt keine Reaktion erfolgt. Weitere Beispiele sind Umsetzungen von Metalloxyden mit Halogeniden, die teilweise schon bei Temperaturen unter 100° eine merkliche Geschwindigkeit besitzen [Hedvall (76) und Mitarbeiter]: $\text{BaO} + \text{Ag}$, Ti(I) , Cu(I) , Pb(II) , Ni(II) -Halogenid, $\text{CaO} + \text{NiCl}_2$, PbCl_2 . Anbetracht der Unterschiede bei den als Reaktionspartner benutzten Halogeniden in den Wechselwirkungskräften zwischen Kation und Anion, die für die Partikelbeweglichkeit mitbestimmend sind, sind auch die Reaktionstemperaturen für jedes System verschieden. In vergleichbaren Fällen wird jedoch ein stärker basisches Oxyd, zufolge der größeren Reaktionswärme, bei tieferer Temperatur reagieren als ein schwächer basisches. Die meisten Reaktionen wurden daher mit BaO ausgeführt, um einen Reaktionseintritt bei Temperaturen zu ermöglichen, bei welchen keine Schmelzen gebildet werden. Im Falle der Umsetzungen von BaO mit Cu(I) -Halogeniden zeigte es sich (77), daß die Reaktionstemperaturen mit den Temperaturen merklichen Anstiegs der Ionenleitfähigkeit der Halogenide (78) zusammenfallen, was direkt den Einfluß der spezifischen Partikelbeweglichkeit im Halogenidgitter zu erkennen gibt.

Tabelle II.

Salze	Reaktions- tempera- tur mit BaO	Reaktionsprodukte	Reak- tions- tempera- tur mit SrO	Reaktionsprodukte	Reak- tions- tempera- tur mit CaO	Reaktionsprodukte
Karbonate						
SrCO_3	395°	$\text{BaCO}_3 + \text{SrO}$	—	—	—	—
CaCO_3	345°	$\text{BaCO}_3 + \text{CaO}$	465°	$\text{SrCO}_3 + \text{CaO}$	—	—
MgCO_3	345°	$\text{BaCO}_3 + \text{MgO}$	455°	$\text{SrCO}_3 + \text{MgO}$	525°	$\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$
Sulfate						
SrSO_4	370°	$\text{BaSO}_4 + \text{SrO}$	—	—	—	—
CaSO_4	370°	$\text{BaSO}_4 + \text{CaO}$	450°	$\text{SrSO}_4 + \text{CaO}$	—	—
MgSO_4	370°	$\text{BaSO}_4 + \text{MgO}$	440°	$\text{SrSO}_4 + \text{MgO}$	540°	$\text{CaSO}_4 + \text{MgO}$
ZnSO_4	340°	$\text{BaSO}_4 + \text{ZnO}$	425°	$\text{SrSO}_4 + \text{ZnO}$	520°	$\text{CaSO}_4 + \text{ZnO}$
CuSO_4	345°	$\text{BaSO}_4 + \text{CuO}$	420°	$\text{SrSO}_4 + \text{CuO}$	515°	$\text{CaSO}_4 + \text{CuO}$
Phosphate						
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$. . .	350°	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SrO}$	—	—	—	—
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. . .	340°	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO}$	450°	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO}$	—	—
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. . .	335°	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PbO}$	455°	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PbO}$	525°	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PbO}$
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. . .	355°	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CoO}$	465°	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CoO}$	520°	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CoO}$
CrPO_4	340°	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	465°	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	515°	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	330°	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{Ag}_2\text{O}^{**})$	450°	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{Ag}_2\text{O}^{**})$	510°	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{Ag}_2\text{O}^{**})$
Silikate*)						
CaSiO_3 (Wollastonit)	355°	$\text{BaSiO}_3 + \text{CaO}$	455°	$\text{SrSiO}_3 + \text{CaO}$	—	—
MgSiO_3 (Enstatit)	355°	$\text{BaSiO}_3 + \text{MgO}$	455°	$\text{SrSiO}_3 + \text{MgO}$	560°	$\text{CaSiO}_3 + \text{MgO}$
MnSiO_3 (Rhodonit)	355°	$\text{BaSiO}_3 + \text{MnO}$	465°	$\text{SrSiO}_3 + \text{MnO}$	565°	$\text{CaSiO}_3 + \text{MnO}$
Al_2SiO_5 (Sillimanit)	355°	$\text{BaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	430°	$\text{SrSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	530°	$\text{CaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

*) In dieser Gruppe können vielleicht bei höheren Temperaturen auch komplexe Silikate in einigen Fällen gebildet werden. Es soll überhaupt darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Formeln bei den Silikaten nur schematisch aufzufassen sind; es werden sicher auch Orthosilikate gebildet.

**) bzw. $\text{Ag} + \text{O}_2$.

Eine gesonderte umfangreiche Gruppe bilden die von Hedvall und Heuberger (79) gefundenen, als Säureplatzwechsel bezeichneten doppelten Umsetzungen vom Typ: $\text{MeO} + \text{Me}''\text{XO}_n = \text{Me}''\text{O} + \text{MeXO}_n$, wo XO_n einen Sauerstoffsäurerest bedeutet. Tabelle II gibt eine Übersicht über mit Erdalkalioxyd erhaltene Umsetzungen. Sie zeigt die auch von Tammann (9) und Mitarbeitern bestätigte Gesetzmäßigkeit, daß die Reaktionstemperaturen annähernd durch die Natur des basischen Oxyds bestimmt und weitgehend unabhängig vom Sauerstoffsäuresalz sind. Die Abstufung der Reaktionstemperaturen entspricht der Basenstärke der Oxyde. Diese Unabhängigkeit vom Kation und vom Anion des Sauerstoffsäuresalzes entspricht einerseits der Stabilität sauerstoffhaltiger Komplexionen gegenüber Polarisierungseinflüssen der Kationen, die z. B. in vom Kation unabhängigen Maxima der Außenfrequenzen im Ultrarotspektrum zum Ausdruck kommt (80), und andererseits auch der geringen Beeinflussung der ultraroten Innenfrequenzen geometrisch ähnlich gebauter Anionen durch das Zentralion. Es ist daher anzunehmen, daß diese Umsetzungen summarisch durch Hinüberwechseln des Säureanhydrids zum Erdalkalioxyd vor sich gehen. Es handelte sich dann um doppelte Umsetzungen, die durch Wanderung von nur einer Partikelart besorgt werden. Eine Diffusion größerer, erfahrungsgemäß nicht leicht beweglicher Gruppen wie SO_3 , P_2O_5 , SiO_2 durch die beiden Reaktionsproduktschichten erscheint allerdings wenig wahrscheinlich. Es wäre aber möglich, daß an der Berührungsfläche der Reaktionspartner das Säureanhydrid von dem basischen Oxyd zufolge dessen Absättigungstendenz übernommen werden kann, wenn durch thermische Schwingung eine dazu günstige Konstellation der Elementarbestandteile des Säureanions zustande kommt. Je stärker die Basennatur des Erdalkalioxyds ist, desto unentwickelter könnte die Anhydridkonstellation im Säureanhydrid sein und desto tiefer liegt die Reaktionstemperatur. Eine normale Diffusion durch die Reaktionsproduktschichten brauchte nicht stattzufinden, da zufolge der erheblichen Temperatursteigerungen im Reaktionsgemisch, die bei dem weitgehend adiabatischen Reaktionsverlauf möglich sind, die Reaktionsprodukte so zerklüftet ausgebildet werden und ineinander wachsen könnten, daß auch der Fortgang der Reaktion durch Übergänge der Anhydridgruppen an inneren Oberflächen erfolgen könnte. Diese einheitliche Reaktionsgruppe kann so einheitlich, allerdings ohne tieferen Einblick in den Mechanismus gedeutet werden. Es erscheint zwangloser, Oberflächendiffusion anzunehmen als eine Diffusion von Atomionen im Kristallinneren, da bei den Reaktionen und den während der Reaktion erreichten Temperaturen in vielen Systemen praktisch keine Ionenleitfähigkeit vorhanden ist und auch hochgeladene Kationen wie Si^{4+} , P^{5+} nach den Erfahrungen über Ionenleitfähigkeit kaum beweglich sein dürften. Jander (81) hat durch Kombination von Umsatz-, Diffusions- und Leitfähigkeitsmessungen bei den Systemen $\text{MgO} + \text{ZnWO}_4$; $\text{MgO} + \text{ZnMoO}_4$; $\text{MgO} + \text{CdWO}_4$; $\text{MgO} + \text{MnWO}_4$ wahrscheinlich gemacht, daß die Reaktion durch Wanderung von WO_3 bzw. MoO_3 in ungeladener Form bewirkt wird. Bei den Umsetzungen von CdO mit ZnWO_4 und ZnMoO_4 erhielt Jander weniger einwandfreie Resultate, indem ein Transport von CdO , Anhydrid und auch von Ionen möglich erscheint.

Säureplatzwechselreaktionen finden auch bei Umsetzungen mit Spinellen statt. Die Umsetzungen zwischen CaO , SrO , BaO und ZnAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , CoCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , CuAl_2O_4 fügen sich hinsichtlich der Reaktionstemperaturen leidlich in die für Erdalkalioxyde charakteristischen Temperaturintervalle ein (82). Eine entsprechende Reaktion gibt MgO mit FeCr_2O_4 (83). Auch die Bildung von Ferriten aus MgO , CoO , NiO , MnO und Fe_3O_4 (84) sowie von ZnCo_2O_4 aus ZnO und Co_3O_4 (85) erfolgt nicht als additive Reaktion unter Gasaufnahme, sondern als Platzwechselreaktion z. B. $\text{ZnO} + \text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{ZnO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$. Bei manchen praktischen Prozessen, z. B. Sulfidabrostungen unter Kalkzuschlag, in der Silikatchemie dürften Platzwechselreaktionen eine Rolle spielen.

V. Kinetik und Reaktionsmechanismen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von den Diffusionsgeschwindigkeiten im Inneren und von den Geschwindigkeiten der Grenzflächenvorgänge zwischen den reagierenden Phasen abhängig, welche beide in anisotropen Kristallen mit der kristallographischen Richtung wechselnde Werte annehmen können. Die bei Pulverreaktionen direkt gemessene Geschwindigkeit stellt daher einen summarischen Wert dar, und zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus ist eine Auflösung in die einzelnen Teilvorgänge erforderlich. Da es sich um keine einfache Überlagerung der betreffenden Eigenschaften der reinen Stoffe handelt, sondern um Bedingungen, die durch das Zusammenwirken der Reaktionspartner entstehen, können Feststellungen über die Beweglichkeitsverhältnisse der einzelnen Komponenten nicht ohne weiteres auf das Reaktionssystem übertragen werden. In einer Anzahl Fälle verlaufen aber die Grenzflächenreaktionen so schnell oder läßt es sich durch geeignete Bedingungen (Verkleinerung des Diffusionsstromes durch die Grenzfläche) erreichen, daß die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend wird. Verläuft dann die Diffusion selbst in thermodynamisch bestimmter Weise und beruht nicht auf topochemischen Baueigentümlichkeiten der Kristalle, dann ist die betreffende Reaktion quantitativ darstellbar. Eine solche quantitative Behandlung ist von Wagner bei einigen Systemen durchgeführt worden. Wenn die topochemischen Faktoren nicht zu vernachlässigen sind, ist eine Detailaufklärung erschwert, da der Reaktionsablauf je nach den von der Vorgeschichte abhängigen Eigenschaften der Ausgangsphasen und den übrigen Bedingungen in nicht eindeutiger Weise zum Reaktionsprodukt führen kann. Man ist daher auf eine empirische Charakterisierung der Reaktion angewiesen. Es hat jedoch in jedem Fall Wert, eine Reaktion auf Erfüllung der Diffusionsbeziehungen zu prüfen, da Abweichungen die topochemischen oder die Einflüsse der Grenzflächenreaktionen erkennen lassen und sie durch passende Änderungen der Reaktionsbedingungen näher erkannt werden können.

1. Diffusionsvorgang. Die Diffusion erfolgt auf Grund der Konzentrationsunterschiede, die an den Begrenzungsflächen vorhanden sind oder während der Reaktionen ausgebildet werden. Entsprechend werden Diffusionsgeschwindigkeiten durch Bestimmung der räumlichen Konzentrationsänderung der diffundierenden Partikelart bei vorgegebenen Anfangsbedingungen ermittelt. Für die Ausbreitung einer diffundierenden Komponente können die Fick-

schen Diffusionsgleichungen benutzt werden, nach welchen bekanntlich die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt senkrecht zur Richtung des Konzentrationsgefälles diffundierende Menge dem Konzentrationsgefälle proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet. Da die Diffusionsgeschwindigkeit von der Wechselwirkung zwischen den Gitterpartikeln abhängig ist, die von der Beschaffenheit und der Zusammensetzung des Gitters bedingt ist, kann auch der Diffusionskoeffizient einer Substanz vom Gehalt des Grundkristalls an bereits eindiffundierter Menge abhängig sein und ist in diesen Fällen nur innerhalb enger Konzentrationsbereiche konstant. Finden während der Diffusion Rekristallisation oder Phasenumwandlungen (86) statt, so wird sich auch der Diffusionskoeffizient ändern. Für verschiedene Randbedingungen, an welche die experimentellen Diffusionsbedingungen angeglichen werden können, liegen Integrationen der Fick'schen Differentialgleichung vor (87, 88). Eine Lösung für konzentrationsabhängiges (D) ist von Matano (89) gegeben worden. Diffusionsmessungen können auch mit den von Kawalki (90) verbesserten Tabellen von Stefan (91) ausgewertet werden, die die Konzentrationsverteilung

als Funktion von $\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}$ bei der Diffusion aus der Schicht $2x$ der „Lösung“ in eine Schicht von $6x$ des „Lösungsmittels“ enthalten. Zur Prüfung auf den Einfluß der Diffusionsvorgänge kann der die Konzentration in Abhängigkeit vom Diffusionsweg wiedergebende Ausdruck $\frac{x}{\sqrt{D \cdot t}}$ näherungsweise gleich

1 gesetzt werden, wodurch auch die für Diffusionsmessungen zu wählenden Versuchsbedingungen (Zeit und Schichtdicke) gegeben sind. Jander (92) hat bei der Reaktion $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ gefunden, daß die Geschwindigkeit dem Quadrat der Korngröße umgekehrt proportional ist, woraus hervorgeht, daß die Diffusion der zeitbestimmende Vorgang ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit ist durch die Beziehung $D = A \cdot \exp(-E/RT)$ [1] gegeben. (E) ist die Aktivierungswärme der Diffusion. Diese Formel ist innerhalb der Temperaturbereiche gültig, in welchen keine Unstetigkeiten in bezug auf die Art oder den Mechanismus der Diffusion auftreten.

Die Diffusion kann auf 3 Arten vor sich gehen: 1. längs der Oberfläche, 2. an den Korngrenzen, 3. durch das Gitter, was in Fig. 4 nach Mehl (15) schematisch dargestellt ist. Eine erörternde Übersicht über die drei Diffusionsarten haben Baukloh und Knapp (93) gegeben. Die Aktivierungsenergie ist in vergleichbaren Systemen am kleinsten für die Oberflächendiffusion und am größten für die Gitterdiffusion. Bei der Diffusion von Th in W sind alle

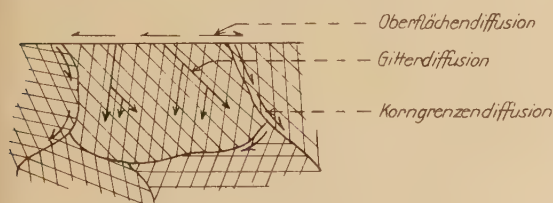


Fig. 4. Diffusionsarten.

Diffusionsarten untersucht worden und Langmuir (94) hat folgende Werte der Diffusionskoeffizienten angegeben.

Oberflächendiffusion: $D = 0,47 \cdot \exp(-66400/RT)$

Korngrenzendiffusion: $D = 0,74 \cdot \exp(-90000/RT)$

Gitterdiffusion: $D = 1,00 \cdot \exp(-120000/RT)$

Die Oberflächendiffusion kann mittels geeigneter experimenteller Anordnungen untersucht werden (95, 96). Da die diffundierenden Partikeln an der Oberfläche mit verhältnismäßig großen Kräften auf einander einwirken, sind die Diffusionskoeffizienten stark konzentrationsabhängig (94). Die Korngrenzendiffusion gibt sich daran zu erkennen, daß bei ungeänderter Aktivierungsenergie die Diffusionskoeffizienten weitgehend von Kornzahl und -feinheit abhängig sind oder von Vorgängen, die die Kornverhältnisse ändern, wie Tempern oder mechanische Bearbeitung. Fonda, Young und Walker (97) fanden z. B., daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Th in W-Drähten bei konstantem Drahtradius, aber Zunahme des Kornradius von 4 auf $8,6 \mu$ um 70 Proz. abnimmt. Dies kommt dadurch zustande, daß Th, welches sich innerhalb eines W-Kornes befindet, an die Korngrenze diffundiert und von dort mit einem gegenüber der Gitterdiffusion vernachlässigbar kleinem Diffusionswiderstand an die Drahtoberfläche wandert. Die einzelnen Körner können daher als frei aufgefaßt werden, und wenn statt mit dem Drahtradius mit der Korngröße gerechnet wird, entfällt auch die Veränderlichkeit der Diffusionskoeffizienten (94).

Oberflächen- und Korngrenzendiffusion sind durch Fremdstoffe sehr beeinflussbar, die sich an der Oberfläche oder zwischen den Körnern ablageren und die Energieschwelle erhöhen oder erniedrigen können. Bei Umsetzungen in Pulvergemischen gehören diese beiden Diffusionsarten den Grenzflächenvorgängen an, und hinsichtlich der Bedeutung der Diffusion für den Umsatz ist daher allein die Gitterdiffusion zu berücksichtigen.

Die Gitterdiffusion kann entweder als Austauschdiffusion vor sich gehen, bei welcher die Baubestandteile der diffundierenden Stoffe einander auf den normalen Gitterplätzen ersetzen (Bildung von Substitutionsmischkristallen), oder einseitig als Einlagerungsdiffusion, bei der sich die diffundierende Substanz zwischen die Gitterplätze der anderen einzwängt (Bildung von Einlagerungsmischkristallen). Auch die Partikeln einer einheitlichen Substanz führen Platzwechsel aus, die der Austauschdiffusion entsprechen und als Selbstdiffusion bezeichnet werden, bei der zum Unterschied von den anderen keine Konzentrations- und damit keine Entropieänderungen stattfinden¹⁾. Einlagerungsdiffusion liegt auch bei den für zahlreiche Reaktionen bedeutungsvollen Fällen vor, bei welchen die hindurchdiffundierende Substanz in dem anderen Stoff nicht löslich ist. Dabei können die diffundierenden Partikel mit verhältnismäßig geringer Energie in die Gitterzwischenräume gelangen, während die Diffusion auf Grund eines Platzwechsels eine größere Aktivierungswärme erfordert. Die Fremddiffusion verläuft um so leichter, je mehr das Gitter aufgeweitet wird. Dies ist um so mehr der Fall, je größer der Unterschied im Atom- bzw. Ionenvolumen und Ladungs- oder Polarisationszustand zwischen dem Grundmaterial und dem dif-

¹⁾ Thermodynamisch im Gleichgewicht befindliche Einzelphasen sind stets vorausgesetzt.

fundierenden Stoff ist. Ein geringes Vermögen zur Mischkristallbildung läßt daher eine große Diffusionsgeschwindigkeit erwarten. Beim Blei beträgt z. B. die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion 28 Kal. Das dem Pb homologe Sn, dessen Löslichkeit in Pb 30 Proz. beträgt, benötigt zum Platzwechsel 26,2 Kal. (98). Für das gitterfremde Gold dagegen, das nur zu 0,05 Proz. löslich ist, ist die Aktivierungsenergie 14 Kal.; da die Unterschiede der A-Faktoren (siehe Formel [1]) demgegenüber unerheblich sind, diffundiert Au ungefähr 10^5 mal schneller in Pb als Pb in Pb (99).

Für die Aktivierungswärme der Selbstdiffusion in Metallen hat Braune (100) in Anlehnung an die Lindemann'sche Beschreibung des Schmelzvorgangs abgeleitet: $Q = 3b^2 T_s R$ [2], worin T_s die absolute Schmelztemperatur und b das Verhältnis von Platzwechsel- und Schmelzamplitude der Gitterpartikeln bedeutet. Die Formel erklärt, daß die Selbstdiffusionsgeschwindigkeiten stark mit steigenden Schmelzpunkten abnehmen. Der Wert von b wird größenordnungsmäßig zu 2 gefunden; zu diesem Ergebnis gelangt man auch mittels einer von Dushman und Langmuir (101) halbempirisch auf-

gefundenen Beziehung: $D_{\text{selbst.}} = \frac{Q \cdot a^2}{N \cdot h} \cdot \exp(-Q/RT)$

[3]; (a) ist der Abstand zwischen zwei Platzwechselstellen und beträgt in verschiedenen Fällen das 2–3fache des kürzesten Atomabstands. v. Hevesy (102) hat eine Übersicht über Substanzen gegeben, welche die Dushman-Langmuir'sche Beziehung erfüllen, darunter auch Salze, bei welchen mit der beweglichen bzw. der am schwersten ablösbaren Partikelart gerechnet werden muß. Jost (1, S. 75) hat aber darauf hingewiesen, daß diese Gültigkeit der Dushman-Langmuir'schen Formel zufällig ist. In Wirklichkeit muß auch die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion temperaturabhängig sein (103).

Wenn die Diffusion zwischen 2 Phasen eine Phasenumbildung, d. h. wirklichen Umsatz herbeiführt, ist bei hinreichend schnellen Grenzflächenreaktionen die Wachstumsgeschwindigkeit dem Konzentrationsgefälle proportional. Im quasistationären Zustand kann das Konzentrationsgefälle näherungsweise umgekehrt proportional der Dicke der Produktschicht gesetzt werden, so daß sich für die Geschwindigkeit ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = q \cdot \frac{k}{x}, \text{ bzw. } x^2 = q \cdot k' \cdot t \quad [4] \quad (q = \text{Querschnitt der Diffusionsbahn}).$$

Eine solche Formel ist zuerst von Tammann (104) für die Bildung der Halogenide von Ag, Cu, Pb abgeleitet und bestätigt worden. Weitere Belege liefern die schon erwähnten Ergebnisse Jander's (92) bei den Reaktionen: $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$, $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$, $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ und die von Fischbeck und Jellinghaus (105) untersuchte Ag_2S -Bildung unterhalb 100°C . In den Anfangsstadien ist der Einfluß der Grenzflächenvorgänge nicht zu vernachlässigen. Fischbeck (106) hat hierfür die Formel: $ax^2 + 2bx = 2kt$ [5] angegeben, worin (a) und (b) Proportionalitätsfaktoren des „Diffusions-“ bzw. „Reaktionswiderstands“ sind. Einen dieser Beziehung entsprechenden Verlauf haben Köster und Tammann (107) bei der Oxydation mehrerer Metalle in Luft gefunden, allerdings nicht nur im Primärstadium. Nach Wagner (108) wird dieser Verlauf daher nicht allein von den Grenzflächenvorgängen verursacht, sondern die Oxyde bilden sich zuerst in instabiler Form mit

hoher Partikelbeweglichkeit aus und gehen allmählich in die normalen Formen mit kleiner Diffusionsgeschwindigkeit über.

Die Diffusion ist eine statistisch ungeordnete Bewegung der Gitterpartikeln. Da bei Vorhandensein eines Konzentrationsgefälles eine größere Wahrscheinlichkeit zur Ausbreitung in Richtung geringerer Konzentration besteht, entsteht ein gerichteter Diffusionsstrom. Bei dem häufig vorliegenden Fall, daß die diffundierenden Teilchen geladen sind, bestehen folgende Möglichkeiten. Im Falle von Austauschdiffusion können die Beweglichkeiten der diffundierenden Partner annähernd gleich sein (streng erfüllt bei der Selbstdiffusion), und jeder Ortswechsel in einer Richtung hat den eines gleichsinnig geladenen Teilchens in entgegengesetzter zur Folge, da die Elektroneutralität gewahrt bleiben muß. Sind die Ionenbeweglichkeiten verschieden, so bildet sich wie bei der Wanderung von Elektrolyten in Flüssigkeiten ein Diffusionspotential aus, das eine mittlere Beweglichkeit der diffundierenden Ionen bewirkt. Bei einseitiger (Einlagerungs-) Diffusion muß eine äquivalente Zahl entgegengesetzt geladener Ionen oder von Elektronen neben den Ionen wandern. Die Netto-Diffusion verläuft so, als ob eine Kraft in Richtung des Konzentrationsgefälles wirkt. Wagner (108) hat abgeleitet, daß auch bei Diffusion in Kristallen die Einstein'sche Beziehung für die Wanderungsgeschwindigkeit eines Teilchens gültig ist:

$D = RTB/N$ [6], in welcher B die mittlere Beweglichkeit der betreffenden Partikeln und N die Loschmidt'sche Zahl ist. Diese Beziehung kann vor allem zur Bestimmung der Selbstdiffusion in Ionenkristallen verwandt werden, die direkt nur in Sonderfällen durch Verwendung von (radioaktiven) Isotopen gemessen werden kann. Der elektrolytische Stromtransport auf Grund einer an einen Kristall angelegten Potentialdifferenz folgt demselben Platzwechselmechanismus wie die Diffusion. Entsprechend ist auch die Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit durch eine analoge Exponentialbeziehung wie [1] mit der gleichen Aktivierungsenergie darstellbar. Statt eines kann auch eine Summe von mehreren solchen Exponentialausdrücken auftreten, von denen jeder einer Ionensorte bzw. einem bestimmten Diffusionsmechanismus zugehört. Es ist daher möglich, aus elektrolytischer Leitfähigkeit und Überföhrungszahl die Ionenbeweglichkeit zu berechnen. Vielfach ist in einem Kristall praktisch nur eine Ionenart beweglich, und für die bewegliche Art (i) gilt:

$$B_i \sim \frac{n_i \cdot \kappa}{|z_i| \cdot \epsilon \cdot c_i} \quad [7] \quad (108)$$

Dabei sind: κ die Gesamtleitfähigkeit, n_i die Überföhrungszahl des Ions ($n_i = \frac{ze_i}{\kappa}$),

z_i die Wertigkeit des Ions, ϵ die Elementarladung und c_i die Ionenkonzentration. Die Überföhrungsverhältnisse in Salzen sind eingehend von vor allem Tubandt und Mitarbeitern (109, 110) untersucht worden. Eine andere Möglichkeit, Aufschluß über die Beweglichkeitsverhältnisse in einem Ionenkristall zu erhalten, besteht in der Einführung eines Ions gleichen Vorzeichens wie das wandernde des zu untersuchenden Kristalls in Form eines Salzes, welches mit der Grundsubstanz einen verdünnten Substitutionsmischkristall bildet. Das Verhältnis von Selbst- und Fremddiffusion wird dann gleich

dem der Leitfähigkeit der reinen Substanz und des Leitfähigkeitsanteils des Zusatzions. Die anzuwendende Formel (108, 30) lautet:

$$D_1 = D \cdot \frac{\kappa_o \cdot y_2}{\kappa \cdot n_2} \quad [8]$$

D_1 = Diffusionskoeffizient des beweglichen Ions des Hauptkristalls

κ_o = Leitfähigkeit der reinen Substanz

κ = Leitfähigkeit des Mischkristalls

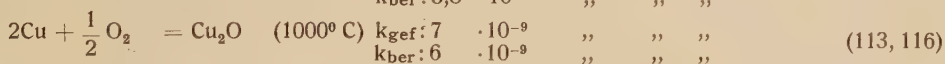
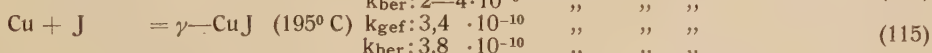
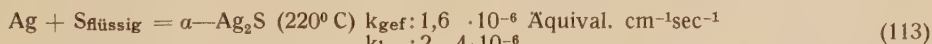
y_2 = Äquivalentenbruch des zugesetzten Ions

n_2 = Überführungszahl des zugesetzten Ions

D = Diffusionskoeffizient des zugesetzten Ions.

Beim Bleijodid haben v. Hevesy und Seith (111, 112) die Selbstdiffusion des Pb mit radioaktivem Blei bestimmt, die Ergebnisse sind in hinreichender Übereinstimmung mit dem aus Leitfähigkeit und Überführungszahl berechneten Wert.

Es gibt Reaktionen, deren Geschwindigkeit allein von der Diffusion elektrisch geladener Partikeln durch die Produktschicht nach hinreichender Ausbildung bestimmt ist. Zuerst ist dies von Wagner (113) bei einer Anzahl von Anlaufvorgängen nachgewiesen worden. Da die Anionen der Anlaufverbindungen (Sauerstoff, Schwefel, Halogen) im Vergleich zu den Kationen praktisch kaum beweglich sind, muß das Fortschreiten der Reaktion dadurch erfolgen, daß von der Metallphase positive Ionen + der äquivalenten Zahl Elektronen an die äußere Phasengrenze wandern, wo mit dem umgebenden Medium neues Reaktionsprodukt gebildet wird. Daß beispielsweise die Oxydation eines Metalls nicht durch Diffusion von O_2 , sondern eines Metallions stattfindet, zeigt das charakteristische der



In andern Fällen wieder ist die Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktionen nicht genügend groß, so daß der Wagner'sche Ansatz nicht mehr den experimentellen Tatsachen entspricht, z. B. bei der Bildung von $\alpha - Ag_2S$ aus $Ag + S_{\text{gasf.}}$ bei tieferen Temperaturen (117). Hoar und Price (118) haben darauf hingewiesen, daß die Wagner'sche Theorie des Anlaufvorgangs auch eine rationelle Deutung der hohen Korrosionsbeständigkeit von Al oder Be bzw. Al- oder Be-haltiger Legierungen gibt, da in Al_2O_3 oder BeO die Ionenbeweglichkeit außerordentlich klein ist.

Wagner hat weiterhin den Umsatz zwischen nur festen Stoffen auf Grund des „Lokalelement“-Modells zu berechnen gesucht. Die Reaktionen von Metallen mit Salzen, etwa $Cu + AgCl = Ag + CuCl$

Reaktionen im festen Zustand, von derjenigen Partikelart besorgt zu werden, die im Kristall am beweglichsten ist. Zuzufolge der Wanderung von Ionen und Elektronen beim Anlaufvorgang kann das System mit einem arbeitenden galvanischen Element verglichen werden. Die beiden Phasengrenzen entsprechen den Elektroden des Elements, die Wanderung der Ionen im Gitter dem elektrolytischen Stromtransport und die der Elektronen der metallischen Verbindung, über die das Element geschlossen ist. Nach Wagner ist auch der (Diffusions-)Strom beim Anlaufvorgang aus rein elektrischen Größen berechenbar. Für die Geschwindigkeitskonstante des Schichtwachstums (vgl. [4]) ergibt sich²⁾

$$k = \frac{(\kappa_{\text{Kation}} + \kappa_{\text{Anion}}) \cdot \kappa_{\text{Elektron}} \cdot E_o}{\kappa \cdot F} \quad [9]$$

$$\text{bzw. } k = \frac{\kappa_{\text{Elektron}}}{F} \cdot E_{kl} \quad [9a]$$

Die κ sind hierbei die betreffenden Teilleitfähigkeiten, E_o die sich aus der Affinität ergebende elektromotorische Kraft des Vorgangs, E_{kl} die dem wirklich fließenden Diffusionsstrom entsprechende Spannung, die „Klemmenspannung“, die, wie Wagner bewiesen hat, gleich der mit unangreifbaren Elektroden gemessenen Spannung zu beiden Seiten der Anlaufschrift ist, F = Faraday. Die Berechnung von k erfolgt demnach entweder aus der Affinität und den durch Überführungsmessungen bzw. über die Diffusionsformeln (vgl. [6, 7, 8]) ermittelten Teilleitfähigkeiten oder aus der gemessenen Klemmenspannung und dem elektronischen Leitfähigkeitsanteil. Als Beispiel seien folgende von Wagner und Mitarbeitern untersuchte Systeme angegeben:

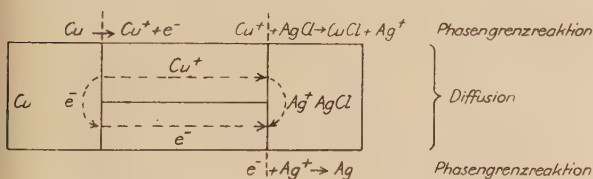
soll schematisch folgendermaßen dargestellt werden können (70).

In Wirklichkeit entstehen die Reaktionsprodukte nicht in solcher idealen Parallelschichtung, sondern wegen der mit den chemischen Änderungen verbundenen starken Spannungen und Verformungen der Kristalle in vielfach ineinander verwachsenen Verästelungen. Der in einem von Cu umgebenen AgCl-Zylinder von 0,2 cm Durchmesser gefundene vollständige Umsatz nach 2 Tagen bei $230^\circ C$ beträgt auch etwa das 3fache des berechneten [Dicke der Reaktionsschicht $0,07 \text{ cm}^3$], was vielleicht auch auf Mischkristallbildung zurückzuführen ist.

Auch bei Umsetzungen von zwei Verbindungen miteinander kann eine Anwendung des Lokalelementmodells dann möglich sein, wenn statt des „metallischen Schlusses“ durch die von einer metallischen Komponente zusammen mit den Kationen gelieferten Elektronen der Stromfluß, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit von einer gegenläufigen Diffusion

²⁾ Allgemein, auch im Falle vergleichbarer Anionenbeweglichkeit. Ergänzung bei konzentrationsabhängiger Leitfähigkeit bei Wagner (114).

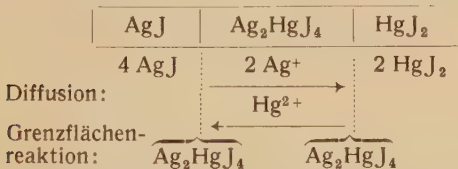
³⁾ Unter Berücksichtigung eines Rechenfehlers in der Arbeit von Wagner.



gleichgeladener oder — unwahrscheinlicher — von einer gleichgerichteten Diffusion entgegengesetzt geladener Ionen durch die Produktschicht bestimmt ist. Koch und Wagner (36) haben die Reaktion $2 \text{AgJ} + \text{HgJ}_2 = \text{Ag}_2\text{HgJ}_4$ in folgender zerlegbaren Anordnung untersucht, die durch Auseinandernehmen nach der Reaktion in einzelne Abschnitte die Art und Zahl der wandernden Partikeln analytisch zu ermitteln gestattet:

Zylinder	I	II	III	IV
	AgJ	Ag_2HgJ_4	Ag_2HgJ_4	HgJ_2

Die dem Reaktionsschema:



zugehörige, aus elektrischen Daten für 65° C berechnete Geschwindigkeitskonstante $1,9 \cdot 10^{-11}$ Äquiv. $\text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ stimmt mit der gefundenen $2,1 \cdot 10^{-11}$ völlig überein.

Wagner (119) hat vorgeschlagen, daß auch andere Reaktionen, darunter silikat- und oxydchemische, auf entsprechende Weise darstellbar und berechenbar sein könnten. Die bisher quantitativ erfaßten Reaktionen beziehen sich jedoch auf verhältnismäßig gut leitende Stoffe, zum Teil mit zufolge völlig ungeordneten Kationengitters ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, Ag_2HgJ_4 oberhalb 50° usw.) außergewöhnlich hoher Leitfähigkeit. Die Reaktionen, die häufig bei niedrigen Temperaturen in Systemen ohne nennenswerte Leitfähigkeit vor sich gehen (Silikat-, Aluminatbildung, Säureplatzwechsel), können nicht mit einer derartigen Ionenwanderung durch das Reaktionsprodukt erklärt werden, welche auch wegen der erfahrungsgemäß geringen Beweglichkeit von Ionen wie Si^{4+} , P^{5+} usw. wenig wahrscheinlich erscheint. Anbetrachts der vielfach beträchtlichen Intensität dieser Umsetzungen muß angenommen werden, daß sie im wesentlichen als Grenzflächenvorgang unter Wanderung neutraler Atome oder von Gruppen ohne freie Valenzladung an inneren Oberflächen erfolgen. Während des Abbaus und der Neubildung von Phasen können die die inneren Oberflächen darstellenden Gitterstörungen in besonderem Grad auftreten, so daß hinreichende Wanderungsmöglichkeiten für Molekülbruchstücke oder Moleküle vorliegen können. Daher braucht auch in einem bestimmten System der Umsetzungsmechanismus nicht eindeutig durch eine Reaktionsformel festgelegt zu sein, sondern kann ebenso wie die Art der wandernden Partikel mit den angewandten Temperaturen und den übrigen Reaktionsbedingungen im selben Gemisch variieren.

Die Vorstellungen über den Wanderungsmechanismus innerhalb des Gitters gehen davon aus, daß eine Wanderung auf Grund eines Platzwechsels von Partikeln auf normalen Gitterplätzen sehr unwahrscheinlich ist (der elektrolytische Stromtransport z. B. wäre dadurch nicht möglich), sondern daß eine bestimmte Anzahl Partikel fehlgeordnet und damit beweglich ist. Bei genügend hohen Temperaturen

(100—200° unter dem Schmelzpunkt) sind die Zahl und Art der von ihren normalen Plätzen abdissoziierten Ionen gesetzmäßig von der Temperatur bedingt. Die Theorie dieser reversiblen Fehlordnungszustände ist von Zwicky (120) und Frenkel (121) begründet und von Wagner und Schottky (122, 123, 124, 125) und von Jost (126, 103) allgemein entwickelt worden. In einem einheitlichen Stoff bestehen folgende Möglichkeiten für Fehlordnungsgleichgewichte: a) Ein Ion, Kation oder Anion, hat seinen normalen Gitterplatz verlassen und ist unter Hinterlassung eines Gitterloches in das Zwischengitter übergegangen (Frenkel-Fehlordnung); b) Eine äquivalente Zahl von Anionen und Kationen befindet sich zusätzlich im Zwischengitter oder ist unter Hinterlassung der entsprechenden Konzentration an Gitterlöchern von den normalen Gitterplätzen entfernt, befindet sich aber nicht im Zwischengitter, sondern ist an der Oberfläche zum Aufbau neuer Netzebenen verwandt worden (Schottky-Fehlordnung); c) Von einem Ion hat sich ein Elektron unter Bildung einer Elektronendefektstelle abgelöst und hat durch Anlagerung an ein anderes Ion eine Elektronenüberschußstelle (quasifreies Elektron) gebildet (Elektronenfehlordnung). Weitere Fehlordnungsmöglichkeiten sind durch Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung gegeben. Gerade die Produkte der Reaktionen im festen Zustand können prinzipiell nicht stöchiometrisch zusammengesetzt sein, sofern überhaupt ein Umsatz durch Diffusion durch das Reaktionsprodukt eine Rolle spielt. Die Diffusion benötigt eine Konzentrationsgefälle, das durch einen Überschuß der jeweils angrenzenden Ausgangskomponente in der Produktphase hervorgerufen wird. Ein Reaktionsprodukt mit von den Phasengrenzen ab fallenden Konzentrationen eingelagerter Ausgangsstoffe entspricht einer Verbindung mit variablen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Die in die Wagner'schen Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eingehenden Teilleitfähigkeiten stellen entsprechend Mittelwerte dar. Da die überschüssige Komponente in einer Verbindung sich entweder im Zwischengitter befinden oder zu Löchern im Teilgitter der unterschüssigen Anlaß geben kann, können insgesamt 12 Fehlordnungsarten auftreten, die auf Grund der durch sie bedingten Leitungseigenschaften in 5 Gruppen zusammengefaßt werden können (vgl. 1, S. 173).

Die Wanderung (Stromtransport) der fehlgeordneten Partikeln kann durch einen Sprung eines einem Loch benachbarten Ions auf den leeren Platz erfolgen, wobei wieder ein neues Loch erzeugt wird (Lochwanderung), durch Bewegung eines Ions im Zwischengitter oder durch wechselseitige Übergänge von Ionen im normalen und Ionen im Zwischengitter. Auch die Elektronenleitfähigkeit, die bei den in Betracht kommenden Verbindungen keine metallische ist (positiver Temperaturkoeffizient), ergibt sich durch entsprechende Wanderungen von Elektronendefekt- bzw. Elektronenüberschußstellen. Die der thermodynamisch bedingten Fehlordnung zuzuordnende Aktivierungsenergie der Wanderung ist aus der Fehlordnungenergie (E_f), die den Teilchen zur Überführung in den fehlgeordneten Zustand zugeführt werden muß, und aus der Potentialschwelle (U), die von einem wandernden Fehlordnungszustand überwunden werden muß, zusammengesetzt: $Q = 1/2 \cdot E_f + U$ [10]. Eine quantitative Berechnung von E_f aus gitterenergetischen Daten ist noch nicht möglich,

wohl aber ein qualitatives Verständnis für die gefundenen Q-Werte (127).

Zur Ermittlung der Fehlordnungsarten können verschiedene Methoden benutzt werden. Kombination von röntgenographischen und Dichtemessungen lassen die Zahl der pro Elementarzelle besetzten Gitterpunkte erkennen. Auf diese Weise konnten Wagner und Beyer (128) nachweisen, daß beim AgBr Frenkel'sche Fehlordnung, und zwar auch auf Grund des Überführungsverhaltens (129) der Ag^+ vorliegt. Beim NaCl ist dagegen Schottky'sche Fehlordnung mit Löchern in Anionen- und Kationengitter aus energetischen Gründen wahrscheinlich (125, 103); bei CaF_2 ist es der Typ mit Anionen und Kationen im Zwischengitter (124). Entsprechend kann der Fehlordnungstyp auch bei Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung ermittelt werden. Beim FeO (130) beispielsweise kommt der Sauerstoffüberschuß durch entsprechende Lücken im Fe-Teilgitter zustande. Die Elektronenfehlordnung ist an der Änderung der Leitfähigkeit mit der Zusammensetzung zu erkennen. Beim ZnO (131) liegt Elektronenüberschuß vor, da mit abnehmendem O_2 -Gehalt die elektronische Leitung zunimmt, indem das zurückbleibende Zn als Zn^+ und quasifreies Elektron auftritt. Cu_2O dagegen (116, 132) ist ein Beispiel für Elektronendefektfehlordnung. Überschüssiger Sauerstoff, der unter Bildung von Lücken im Cu^+ -Teilgitter aufgenommen ist, übernimmt Elektronen von Cu^+ , die in Cu^{2+} übergehen. Die Leitung wird durch Elektronenaustausch zwischen Cu^+ und Cu^{2+} besorgt und nimmt daher mit abnehmendem O_2 -Gehalt ab. In manchen Verbindungen wie $\alpha\text{-Ag}_2\text{J}$ (133), $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (134), Ag_2HgJ_4 (135) tritt Frenkel'sche Fehlordnung in entarteter Form auf, indem nur die Anionen ein normales Gitter besitzen, während die Kationen vollständig regellos im Zwischengitter verteilt und daher extrem beweglich sind.

Der Temperaturbereich, in welchem die reversible Gitterdissoziation eine vorherrschende Bedeutung besitzt, entspricht dem der reproduzierbaren Leitfähigkeit. Bei tieferen Temperaturen sind irreversible Gitterstörungen möglich, die eine Partikelbeweglichkeit mit geringerer Aktivierungsenergie bedingen. Die irreversiblen Baufehler können nicht allgemein auf eine eingefrorene Fehlordnung zurückgeführt werden⁴⁾, denn sie treten oft in besonderem Maß bei Kristallen auf, die bei möglichst niedriger Temperatur hergestellt oder mechanisch bearbeitet worden sind, und können durch Tempern zum Verschwinden gebracht werden. Auf die Bedeutung der Gitterauflockerung durch Fehlbauzustände oder eingelagerte Fremdstoffe hat zuerst v. Hevesy (136) hingewiesen und von Smekal (137) wurde hervorgehoben, daß ein Platzwechsel lediglich an den in Realkristallen stets vorhandenen amikroskopischen Baufehlern erfolgen kann, die den Kristall in Form innerer Oberflächen porenförmig durchziehen. An den inneren Oberflächen braucht keine Ionenart bevorzugt beweglich zu sein, sondern können unelektrische Ionenpaare bzw. Atomgruppen wandern und die Reaktionen vermitteln. Der Gehalt an Baufehlern nimmt mit steigendem Zerteilungsgrad zu. Da zur Erzielung ausreichender Umsatzbeträge die

Reaktionen häufig mit feinen Pulvern vorgenommen werden, ist dabei mit einem größeren Einfluß der irreversiblen Gitterstörungen und entsprechend unübersichtlichen Diffusionsverhältnissen zu rechnen.

2. Grenzflächenvorgang. Die wirklichen stofflichen Änderungen finden an den Grenzflächen statt. Ein großes Erfahrungsmaterial hat gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit oder sogar das Zustandekommen einer Reaktion von der Aktivität der Grenzfläche wesentlich bedingt sein kann (Topochemie). Wegen des komplexen Charakters der Grenzflächenvorgänge ist jedoch eine Auflösung in die einzelnen Teilschritte — Materietransport, Umsatz, Kristallbildung — und in ihren Anteil am Reaktionsablauf bisher nur in qualitativer Weise möglich. Quantitative Gesetzmäßigkeiten sind in einigen relativ einfachen Fällen bei Umsetzungen mit nichtfesten Phasen gefunden worden, indem der Diffusionseinfluß experimentell ausgeschaltet und die einzelnen Stufen der Grenzflächenvorgänge herausgearbeitet werden konnten. Bei Reaktionen zwischen Gasen und festen Körpern ist dies durch Anwendung der kinetischen Methoden möglich. So ergab sich z. B. für die Entkohlung des Eisens mit CO_2 unter gewissen Bedingungen als zeitbestimmende Reaktion: $\text{CO}_2(\text{gasf.}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{gasf.}) + \text{O}(\text{ads. an Fe})$ (138, 139). Bei der NH_3 -Bildung aus in α -Fe gelöstem N und H_2 soll die Teilreaktion: $\text{NH}_2(\text{ads.}) \rightleftharpoons \text{NH}(\text{ads.}) + \text{H}(\text{ads.})$ maßgeblich sein (140). Als ein weiteres Beispiel sei die mehrfach untersuchte Wasserstoffaufnahme von Palladium erwähnt. Wagner und Hauffe (141) haben durch Messung der Beladungsgeschwindigkeit und der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bei den von ihnen angewandten experimentellen Bedingungen gefunden, daß von den Stufen:

1. $\text{H}_2(\text{gasf.}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{ads.})$
2. $\text{H}_2(\text{ads.}) \rightleftharpoons 2 \text{H}(\text{ads.})$
3. $\text{H}(\text{ads.}) \rightleftharpoons \text{H}(\text{gelöst})$, bzw. von den primären Adsorptionsstellen wegdiffundierter H,
4. Diffusion von H in das Innere,

die zweite allein geschwindigkeitsbestimmend ist. Frühere Ergebnisse mit Pd von anderen Oberflächeneigenschaften sind mit dem 3. Schritt als dem geschwindigkeitsbestimmenden zu deuten (142).

Bei Umsetzungen zwischen festen Phasen bestehen hinsichtlich der Grenzflächenvorgänge keine eindeutigen Untersuchungsmethoden wie etwa für die Vorgänge im Innern nach Wagner. Zur Ermittlung der Teilvergänge und der vorliegenden Zwischenphasen werden verschiedene hauptsächlich von Fricke, Hüttig und Jander ausgearbeitete physikalische und chemische Testverfahren miteinander kombiniert, wobei man aber bei jedem System mit individuellem und auch von den Versuchsbedingungen abhängigem Verhalten zu rechnen hat. Der Ablauf einfacherer Reaktionen mit einem einzigen chemisch definiertem Endprodukt ($A + B \rightarrow AB$) erfolgt aber in den Grundzügen über gewisse Normalstadien, die immer mehr oder weniger ausgeprägt passiert werden können, entweder bei verschiedenen Temperaturlagen und festgelegten Erhitzungszeiten oder bei konstanter Temperatur in zeitlicher Reihenfolge. Auch einheitliche Stoffe zeigen ungleiche Aktivitätszustände, bei denen es sich nicht um die seit langem bekannten Aktivitätsunterschiede verschiedener Modifikationen handelt (12b), sondern um topochemische der kristallographisch gleichen Substanz. Solche irreversiblen Baueigentümlichkeiten spielen für die Umsetzungen eine besondere Rolle, denn die verschwindenden Phasen

⁴⁾ Besonders die Einstellung der Schottky'schen Lückenfehlordnung erfordert Zeit, da sie durch Diffusion von der Oberfläche ins Kristallinnere erfolgen muß, und sollte daher unterkühlbar sein.

werden gerade in der Abbauzone aufgelockert, und die entstehenden werden zufolge der bei nicht zu hoher Temperatur gehemmten Kristallbildung fehlerhaft und aufgelockert ausgebildet, so daß praktisch ein 100 proz. Umsatz schon bei Temperaturen zustandekommen kann, bei welchen es durch normale Gitterdiffusion innerhalb der Reaktionszeiten unmöglich wäre.

Die einzelnen aktiven und Zwischenzustände können vor allem durch folgende Maßnahmen erkannt werden, vorausgesetzt, daß der betreffende Zustand bei den äußeren Bedingungen der Prüfung bzw. dem angewandten Versuchsmedium erhalten bleibt:

1. Röntgenographische Bestimmung des Auftretens kristallisierten Reaktionsprodukts.

2. Röntgenographische Bestimmung der Größe der Primärteilchen, der Gitterstörungen und des Gehalts an röntgenamorphem Material (143, 144).

3. Bestimmung von Porenweiten und inneren Oberflächen aus dem Eindringvermögen verschieden großer Moleküle (145).

4. Messung der Unterschiede im Energieinhalt aus der Lösungswärme (146).

5. Bestimmung der Dichte und des Schüttvolumens.

6. Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität.

7. Bestimmung der Fluoreszenz.

8. Bestimmung der Lösbarkeit von Ausgangsphasen und Reaktionsprodukt in verschiedenen Lösungsmitteln. Aus der Lösbarkeit kann die Zahl der an der Reaktion beteiligten Molekülschichten abgeschätzt werden, wenn die Korngrößen- und Berührungsverhältnisse bekannt sind. Die fehlerhafte Ausbildung eines Reaktionsprodukts zeigt sich auch an abnorm hoher Lösbarkeit.

9. Untersuchung der Sorptionsverhältnisse. Wegen der Spezifität der sorbierenden Zentren kann es durch Anwendung verschiedener Sorptive möglich sein, die jeweilige Oberflächenbeschaffenheit von Ausgangs- und Produktphasen voneinander getrennt zu ermitteln. Zur Sorption werden entweder Gase (z. B. H_2O -Dampf) oder anorganische Salze in geeigneten Lösungsmitteln benutzt, wodurch Änderungen hinsichtlich der aktiven Zentren angezeigt werden, oder organische Farbstoffe, die im allgemeinen weniger empfindlich, gröbere geometrische Änderungen der vorliegenden Oberfläche zu erkennen geben. Sorptionsmessungen an reagierenden Systemen selbst sind noch nicht ausgeführt worden, es ist aber bekannt, daß die Gasatmosphäre einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf besitzen kann (54).

10. Untersuchung der Katalysatorwirkung. Durch kinetische Messungen an Gasreaktionen können Geschwindigkeitskonstante, (scheinbare) Aktivierungswärme und Maßzahlen für die aktiven Zentren ermittelt werden. Bei Verwendung verschiedener Substrate können spezifische Eigenheiten der vorliegenden Oberflächen zutage treten. Beschränkend wirkt hierbei die Bedingung, daß bei den meist verhältnismäßig hohen Meßtemperaturen keine Veränderungen des betreffenden Zustands stattfinden dürfen.

11. Anwendung der Emaniermethode von Hahn (147). Der zu prüfenden Substanz wird ein radioaktiver Stoff, meist Radiothor, in praktisch gewichtsloser Menge zugesetzt, in welcher sich dann Emanation entwickelt. Bei homogenem Einbau, der auch bei Fehlen von Mischbarkeit möglich ist, wird der Prozentsatz Emanation, der unter den betreffenden Bedingungen nach außen abgegeben wird, vom Kri-

stallgefüge (Poren, Zerteilungsgrad, mechanischer Bearbeitung) abhängig und reagiert empfindlich auf Veränderungen. Die Emaniermethode kann Aufschluß über die röntgenographisch nicht erfassbare Sekundärstruktur geben (148), die für das Reaktionsgeschehen von Bedeutung ist, und bietet den Vorteil, daß die Messungen gleichzeitig während des Reaktionsablaufs ausgeführt werden können (149).

Ein auf Grund derartiger Tests gewonnenes Bild vom Reaktionsmechanismus ist das folgende, welches schematisch für additive Reaktionen wie die Bildung von ZnFe_2O_4 (50, 51, 10, 150), ZnAl_2O_4 (45), MgAl_2O_4 (47) als zutreffend angesehen werden kann. Schon beim Vermischen von A und B tritt, sofern die Oberflächen nicht durch Totbrennen inaktiviert worden sind, bei Zimmertemperatur eine Wechselwirkung zwischen den Oberflächenbausteinen ein, die einerseits gewisse Zentren aktivieren kann [die Adsorption von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (51) wird erhöht], andererseits durch das Aneinanderrücken der Partikel eine Dichteerhöhung und eine Verkleinerung der für größere Moleküle (Farbstoffe) zugänglichen Oberfläche bewirkt. Letztere Einwirkung steigt bei geringerer Erhitzung und wird von Hüttig (50a) als Abdeckung bezeichnet. Bei weiterer Temperatursteigerung bilden sich aus den beweglichsten Teilen der molekulare Oberflächenüberzüge von „Quasiverbindungen“ aus, die noch von den Ursprungsgittern festgehalten werden, aber zufolge der Anziehung von verschiedenen Kraftzentren eine gewisse Oberflächenbeweglichkeit besitzen. Dadurch wird eine Aktivierung nach außen hin (Adsorption, Katalyse) hervorgerufen. Danach findet eine Stabilisierung der Bindungsverhältnisse und die Ausbildung einer in bezug auf die Unterlage orientierten Reaktionshaut statt, wie sich aus der Desaktivierung der Oberflächenüberzüge für eine Wirkung nach außen mit zunehmender Temperatur ergibt. Auf die Desaktivierung folgt eine neue Aktivierung, wenn die Temperatur lebhafteren Platzwechsels erreicht wird, an dem auch Partikeln aus dem Innern der diffusionsfähigen Komponente teilnehmen. Dabei treten bedeutende Störungen der ursprünglichen Gitter auf, und das Reaktionsprodukt bildet sich als unstöchiometrisch zusammengesetzte Mischphase in unvollkommenem und aufgelockertem Zustand, wodurch der Anstieg von sorptiver und katalytischer Aktivität hervorgerufen wird. Der fehlgebaute Zustand von AB ermöglicht ein schnelles Fortschreiten der Reaktion. Jander (150) hat gezeigt, daß die von Hüttig für diese Periode vermutete amorphe Ausbildungsform des Reaktionsprodukts auf wenige Molekülschichten beschränkt bleibt. Bei weitergehender Reaktion erfolgt Ausbildung röntgenographisch nachweisbarer Kristalle, deren abnorm aktiver und gestörter Zustand von Fricke (10) speziell im Falle der ZnFe_2O_4 -Bildung bestimmt worden ist. Mit nennenswerten Mengen amorpher Phase ist aber dann zu rechnen, wenn trotz der Partikelbeweglichkeit in dieser Periode starke Kristallisationshemmungen vorliegen. Bei noch höherer Temperatur entstehen in wachsender Menge normalgebaute Kristalle der Additionsverbindung, und die Gitterbaufehler verschwinden. Die vollständige Ausheilung findet aber erst bei ziemlich hohen Temperaturen statt, so daß der Umsatz in verhältnismäßig kurzen Zeiten große Beträge erreichen kann. Erst nach Beseitigung der irreversiblen Gitterstörungen ist die Reaktion auf die thermodynamisch bedingte Gitterdiffusion angewiesen.

VI. Möglichkeiten der Aktivitätsbeeinflussung.

Zufolge des praktisch meist bedeutungsvollen Anteils der Grenzflächenvorgänge können die zur Reaktion treibenden Potentialsprünge an den Phasengrenzen auf verschiedene Weise beeinflusst und damit chemische Prozesse beschleunigt oder verzögert werden. Eine aufgelockerte Ausgangsphase besitzt eine höhere Konzentration bewegungsfähiger Partikeln. Da, wie oben beschrieben, ein Stoff bei geeigneter Herstellungsweise aktive Zustände durchläuft, geht man vielfach von Substanzen aus, die erst bei den betreffenden Reaktionsbedingungen in die Ausgangsstoffe übergehen. Hedvall und Schiller (60) fanden z. B. daß die Bildung von Kobaltsilikat aus SiO_2 und Co_3O_4 intensiv durch die Dissoziation von Co_3O_4 und durch die bei derselben Temperatur stattfindende Cristobalitbildung gefördert wird. Die Bildung von Kalziumstannat verläuft rascher, wenn das SnO_2 erst durch Oxydation in der Reaktionsmischung bei niedriger Temperatur gebildet wird (151) oder wenn durch Gegenwart einer geringen Menge Wasserstoff eine Pendelung zwischen der SnO - und der SnO_2 -Stufe erzwungen wird (152). Durch Variation von Gaszusammensetzung und Druck kann die Einstellung dieser Effekte zu Temperaturen verschoben werden, bei welchen noch andere reaktionsbefördernde Umstände vorliegen. Eine erhöhte Umsetzungsfähigkeit zeigen unter vergleichbaren Bedingungen instabile kristallographische Modifikationen, die bei den Umsetzungstemperaturen in die stabileren Formen übergehen würden, oder topochemisch aktivere Präparate. Ein Beispiel hierfür ist das Verhalten von Eisenoxyd sowohl bei der Sinterung und Rekristallisation (153), als auch bei Umsetzungen mit festen und flüssigen Phasen (49, 154). Eine auflockernde Wirkung kann auch durch Fremdstoffzusatz erreicht werden. Ein Fall, bei dem der Zusatz mit der Grundsubstanz Mischkristalle bildet, liegt im System $\text{PbCl}_2 + \text{BaO} = \text{BaCl}_2 + \text{PbO}$ vor. PbCl_2 , das vor der Reaktion mit 0,1 Molproz. BaCl_2 legiert war, gab größere Umsätze als reines PbCl_2 (155). Die Auflockerung, die durch Eindiffusion von Fe_2O_3 in SiO_2 unter Bildung einer Art festen Lösung hervorgerufen wird, bewirkt eine größere Aktivität und Umsetzungsfähigkeit von SiO_2 (156).

Ein besonderer Auflockerungszustand liegt während des Ablaufs kristallographischer Umwandlungen vor. Abhängig von Gittertyp und chemischer Zusammensetzung erfolgt innerhalb eines verhältnismäßig engen Temperaturbereichs eine starke Zunahme der Platzwechsel pro Zeiteinheit, die zur Umordnung in ein neues, einem Potentialminimum entsprechendem Gitter führt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt von verschiedenen Faktoren ab und kann bei größerer Ähnlichkeit von verschwindendem und neugebildetem Gitter sogar sehr klein sein, so daß die Umwandlungen „überhitzbar“ sind. Solange der Umordnungszustand anhält, ist die Wechselwirkung der Partikeln aufeinander herabgesetzt und damit auch die Aktivierungsenergie des Materietransports. Für die Reaktionen bedeutet das eine Änderung des Phasengrenzpotentials in Richtung größerer Umsetzungsgeschwindigkeit. Hedvall und Heuberger (79c) fanden entsprechend, daß die für den Reaktionseintritt der Platzwechselreaktionen geltenden Temperaturregelmäßigkeiten (Tabelle II) nicht mehr gelten, wenn das Sauerstoffsäuresalz einen Umwandlungspunkt hat, der tiefer als die Reaktions-

Tabelle III.

Oxyd	+ AgNO_3		+ Ag_2SO_4	
	Umwandlungs-temperatur	Reaktions-temperatur	Umwandlungs-temperatur	Reaktions-temperatur
BaO		170°		342°
SrO	160°	172°	411°	422°
CaO		164°		422°

temperatur des betreffenden Erdalkalioxyds liegt. Aus den in der Tabelle III angeführten Beispielen ist auch zu ersehen, daß bei den Erhitzungsbedingungen die Umwandlungsgeschwindigkeit im Umwandlungspunkt noch zu gering für einen Auflockerungseffekt war. Bei Anpassung der Reaktionsbedingungen an die Umwandlungsdauern können aber die Unstetigkeiten der Aktivität in Übereinstimmung mit dem Umwandlungsintervall gebracht werden und als relative Umsatzmaxima auftreten, da bei genügend über dem Umwandlungspunkt liegenden Temperaturen die Dauer der Übergangszustände so kurz ist, daß eine Auswirkung der Umwandlung auf den Umsatz nicht mehr möglich ist. Von Hedvall und Mitarbeitern ist dies mehrfach bestätigt worden. In Fig. 5 ist das Reaktivitätsmaximum bei der Umwandlung von AgJ (Umwandlungspunkt etwa 145°)

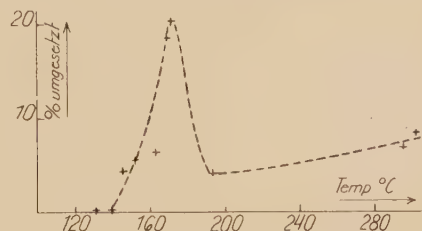


Fig. 5. Reaktivitätsmaximum im Umwandlungsintervall von AgJ .

bei der Umsetzung zwischen AgJ und BaO dargestellt (76). Die Geschwindigkeit der Hin- und Rückumwandlung ist oft sehr unterschiedlich. Entsprechend konnte bei Auflösungsversuchen mit Schwefel (157) unter vergleichbaren Bedingungen nur beim Übergang $\text{Shomb.} \rightarrow \text{Smonokl.}$ ein Reaktivitätsmaximum festgestellt werden, während die entgegengesetzte Umwandlung zu langsam verlief. Veränderungen der Makrostruktur nach Cohen (158) bewirken ebenfalls ein relatives Reaktivitätsmaximum, welches beim Cu und beim Bi nachgewiesen wurde (159). Auch wenn keine Möglichkeiten für ein Umsatzmaximum bestehen, behält die Umwandlungsauflockerung ihre Bedeutung. Hedvall und Sjöman (31) haben gezeigt, daß nur umwandlungsfähige SiO_2 -Präparate von Fe_2O_3 angegriffen werden, und zwar in merklichem Ausmaß erst bei der $\beta \rightarrow \alpha$ -Quarzumwandlung bei 575° und bei der Cristobalitbildung oberhalb 900°. Entsprechend wirken sich die Umwandlungen des Al_2O_3 bei Umsetzungen aus (48).

Unterschiede im Reaktionsvermögen werden ferner durch Änderungen des Energiezustands des Gitters hervorgerufen, die nicht auf thermischer Aktivierung oder den verschiedenen Unordnungs-

zuständen beruhen. Jede Änderung im elektrischen oder magnetischen Zustand (magnetische oder elektrische Umwandlungen, von außen angelegte Felder, Bestrahlung) ändert auch die Wechselwirkungsverhältnisse zwischen den Gitterpartikeln und damit das Kraftfeld der die Aktivität nach außen hin bedingenden Oberflächenbausteine. Sehr groß brauchen solche Effekte allerdings nicht zu sein. Sehr deutliche Aktivitätsänderungen sind von Hedvall und Mitarbeitern bei der Umwandlung ferromagnetischer Substanzen hinsichtlich der Katalysatorwirkung beobachtet worden, die stets beim Überschreiten des Curie-Intervalls sprunghaft ansteigt. In Fig. 6 sind die Verlustkurve eines als Katalysator benutzten Ni-Präparats und die entsprechende Ausbeutekurve der Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ (160) dargestellt.

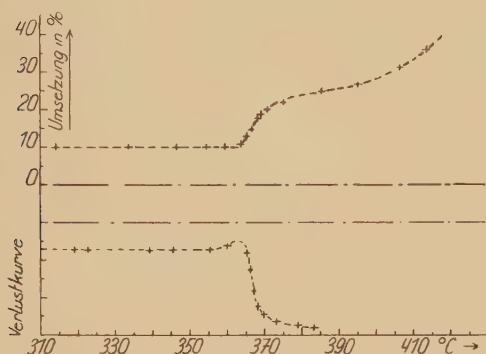


Fig. 6. Steigerung der Katalysatorwirkung beim Verlust des Ferromagnetismus.

Eine zunehmende Katalysatorwirkung und Umsetzungsintensität mit Gasen fanden auch Forestier und Lille (161) in den Curie-Intervallen einer Anzahl Ferrite. Die Gleichsinnigkeit im Effekt der magnetischen Umwandlungen bei verschiedenen Katalysatoren und Substraten und auch die Übereinstimmung in der Form der magnetischen Verlustkurve und der entsprechenden Ausbeutekurve sprechen dafür, daß es sich um eine direkte Auswirkung des jeweiligen Energiezustands handelt (162). Indessen wäre auch ein Einfluß von Texturänderungen möglich, die die magnetische Umwandlung begleiten. Darauf deuten unter anderem die Änderungen der Emanationsabgabe von Ni und Fe beim Durchlaufen des Curie-Punkts hin (163), und zur Klärung dieser Frage sind weitere Experimente erforderlich. Einen Einfluß des elektrischen Zustands auf die Aktivität beobachteten Hedvall und Pauly (164) beim Seignettesalz, dessen Auflösungsgeschwindigkeit sich beim elektrischen Curie-Punkt wegen der damit verbundenen Änderungen der Dipoleigenschaften unstetig verändert. Auch unter dem Einfluß von Bestrahlung können unmittelbare Änderungen der Oberflächenaktivität eintreten, die auf Änderungen im Elektronenzustand nach Lichtabsorption zurückzuführen sind. Ein derartiger Effekt zeigte sich eindeutig im Falle der Adsorption von Phenolphthalein an Kadiumsulfid (165). Bei Belichtung mit ausschließlich von CdS absorbiertem Licht verringert sich die Fähigkeit des CdS, Phenolphthalein zu adsorbieren. Dieses Verhalten schließt eine direkte oder indirekte Übertragung der absorbierten Energie auf den Adsorptionsvorgang aus

und beweist ein durch die Bestrahlung geändertes Oberflächenkraftfeld des CdS.

Literaturverzeichnis.

1. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen (Dresden und Leipzig 1937).
2. J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938).
3. M. Faraday und Stodart, *Quart. J. Sci.* **9**, 319 (1820).
4. W. C. Roberts-Austen, *Proc. Roy. Soc.* **59**, 283 (1896).
5. W. Spring, *Bull. Soc. chim.* **44**, 166 (1885); **46**, 299 (1886).
6. J. Cobb, *J. Soc. chem. Ind.* **29**, 69, 250, 399, 608, 799 (1910).
7. J. A. Hedvall, a) *Z. anorg. allg. Chem.* **86**, 201, 296 (1914); b) **92**, 301, 369, 381 (1915); c) **93**, 313 (1915).
8. J. H. van't Hoff und Ch. M. van Deventer, *Z. physik. Chem.* **1**, 165 (1887).
9. G. Tammann, F. Westerhold, B. Garre, E. Kordes und H. Kalsing, *Z. anorg. allg. Chem.* **149**, 21 (1925).
10. R. Fricke und W. Dürr, *Z. Elektrochem.* **45**, 254 (1939).
11. W. Jander, *Z. anorg. allg. Chem.* **168**, 113 (1928).
12. J. A. Hedvall, *Z. anorg. allg. Chem.* a) **96**, 67 (1916); b) **98**, 57 (1916).
13. K. Fischbeck, *Z. anorg. allg. Chem.* **165**, 53 (1927).
14. W. Jander und J. Petri, *Z. Elektrochem.* **44**, 747 (1938).
15. R. F. Mehl, Diffusion in Solid Metals, Amer., Inst. Min. Met. Engng. Techn. Publ. **1936**, Nr. 726.
16. A. Coehn, a) *Z. Elektrochem.* **35**, 676 (1929); b) zus. mit W. Specht, *Z. Physik* **62**, 1 (1930).
17. W. Seith und O. Kubaschewski, *Z. Elektrochem.* **41**, 551 (1935).
18. N. B. Pilling und R. E. Bedworth, *J. Inst. Metals* **29**, 529 (1923).
19. K. Fischbeck, *Z. Elektrochem.* **39**, 316 (1933).
20. K. Fischbeck und F. Salzer, *Metallwirtsch.* **14**, 733, 753 (1935).
21. W. Jander und J. Wührer, *Z. anorg. allg. Chem.* **226**, 225 (1936).
22. V. M. Goldschmidt, *Ind. Engng. Chem.* **30**, 32 (1938).
23. S. Holgersson und A. Karlsson, *Z. anorg. allg. Chem.* **182**, 255 (1929).
24. J. A. Hedvall, *Z. anorg. allg. Chem.* **103**, 249 (1918).
25. G. Natta und L. Passerini, *Gaz. chim. Ital.* **59**, 129 (1929).
26. W. G. Burgers, *Z. Physik* **80**, 352 (1933).
27. L. Passerini, *Gaz. chim. Ital.* **60**, 544 (1930).
28. P. Wretblad, *Z. anorg. allg. Chem.* **189**, 329 (1930).
29. L. Passerini, *Gaz. chim. Ital.* **60**, 535 (1930).
30. C. Tubandt, H. Reinhold, W. Jost, *Z. anorg. allg. Chem.* **177**, 253 (1928).
31. J. A. Hedvall und P. Sjöman, *Z. Elektrochem.* **37**, 130 (1931).
32. S. Cole und W. Nelson, *J. phys. chem.* **42**, 245 (1938).

33. O. Krause und W. Thiel, Ber. dtsch. keram. Ges. **15**, 101, 111, 169 (1934).
34. S. Hilpert, a) zus. mit A. Wille, Z. physik. Chem. Abt. B **18**, 291 (1932); b) zus. mit A. Lindner, ebd. **22**, 395 (1933); zus. mit R. Schweinhagen, ebd. **31**, 1 (1936).
35. W. Bössem, C. Schusterius und A. Unge-
wiß, Ber. dtsch. Keram. Ges. **18**, 433 (1937).
36. E. Koch und C. Wagner, Z. physik. Chem. Abt. B **34**, 317 (1936).
37. C. Tubandt, H. Reinhold und G. Liebold, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 225 (1931).
38. G. Tammann und W. Rosenthal, Z. anorg. allg. Chem. **156**, 20 (1926).
39. W. Jander und H. Frey, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 321 (1931).
40. S. Holgersson und A. Karlsson, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 384 (1929).
41. G. Natta und L. Passerini, Gazz. chim. Ital. **59**, 280 (1929); **60**, 389, 754 (1930).
42. J. A. Hedvall und J. Heuberger, Z. anorg. allg. Chem. **116**, 137 (1921).
43. F. M. Lea und C. H. Desch, The chemistry of cement and concrete (London 1935).
44. K. Hild, Z. physik. Chem. Abt. A **161**, 305 (1932).
45. W. Jander und K. Bunde, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 345 (1937).
46. W. Jander und W. Stamm, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 165 (1931).
47. W. Jander und H. Pfister, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 95 (1938).
48. J. A. Hedvall und L. Leffler, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 235 (1937).
49. J. A. Hedvall und S. O. Sandberg, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 15 (1938).
50. G. F. Hüttig, a) S.-B. Akad. Wien mathem.-naturwiss. Kl. **7**, 648 (1936); b) Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938).
51. K. Starke, Z. physik. Chem. Abt. B **37**, 81 (1937).
52. R. Ward und J. D. Struthers, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1849 (1937).
53. W. Jander und K. F. Weitendorf, Z. Elektrochem. **41**, 435 (1935).
54. G. F. Hüttig, S. Cassirer-Báno und E. Strotzer, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936).
55. Th. Meyer und G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **41**, 429 (1935).
56. W. Jander, a) zus. mit K. Bunde, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 418 (1938); b) zus. mit G. Leuthner, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 57 (1939).
57. D. G. Nicholson, Ind. Engng. Chem. **29**, 716 (1937).
58. W. Jander und E. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 211 (1934).
59. W. Jander und J. Wührer, Zement **1938**, 73.
60. J. A. Hedvall und G. Schiller, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 97 (1934).
61. J. A. Hedvall und Å. Eldh, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 192 (1936).
62. G. Tammann und Q. A. Mansuri, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 119 (1923).
63. G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **157**, 321 (1926).
64. W. Dyckerhoff, Dissert. (Frankfurt 1925).
65. K. Hild und G. Trömel, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 333 (1933).
66. E. Thilo und G. Rogge, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 341 (1939).
67. W. Jander, Angew. Chem. **49**, 881 (1936).
68. J. A. Hedvall, a) Z. anorg. allg. Chem. **104**, 163 (1918); b) zus. mit N. v. Zweigbergk, K. Vet. Akad. (Stockholm), Ark. Kem. Min. Geol. **7**, (1919), Nr. 20 (deutsch).
69. B. Garre, Z. anorg. allg. Chem. **161**, 108 (1927).
70. C. Wagner, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 320 (1938).
71. W. Biltz und E. v. Mühlendahl, Z. anorg. allg. Chem. **150**, 1 (1925).
72. B. Kalling, USA. P. 1923286, 1972041.
73. J. A. Hedvall und E. Norström, Z. anorg. allg. Chem. **154**, 1 (1926).
74. C. Tubandt und H. Reinhold, Z. physik. Chem. Abt. A **140**, 291 (1929).
75. H. Link und L. Wood, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2320 (1938).
76. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz und L. Nelson, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 399 (1931).
77. J. A. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 71 (1928).
78. C. Tubandt, E. Rindtorff und W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **165**, 195 (1927).
79. J. A. Hedvall und J. Heuberger, Z. anorg. allg. Chem. a) **122**, 181 (1922); b) **128**, 1 (1923); c) **135**, 49 (1924); d) **140**, 243 (1924).
80. C. Schäfer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum (Berlin 1930).
81. W. Jander, Z. anorg. allg. Chem. a) **190**, 397 (1930); b) **191**, 171 (1930); c) **192**, 286 (1930).
82. J. A. Hedvall, Svensk kem. Tidskr. **37**, 172 (1925) (deutsch).
83. J. A. Hedvall und V. Ny, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 148 (1937).
84. J. Bénard und G. Chaudron, Compt. rend. (Paris) **204**, 766 (1937).
85. J. A. Hedvall und T. Nilsson, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 425 (1932).
86. L. C. Hicks, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engng. **113**, 163 (1934).
87. A. Einstein, Ann. Physik **17**, 549 (1905).
88. C. E. van Orstrand und F. P. Dewey, U. S. Geol. Survey Prof. Paper (1915), 95.
89. C. Matano, Japan. J. Physics **8**, 109 (1933).
90. W. Kawalki, Wied. Ann. **52**, 166, 300 (1894).
91. M. J. Stefan, Wien. Akad. Ber. **79**, 161 (1879).
92. W. Jander, Z. anorg. allg. Chem. **163**, 1 (1927).
93. W. Baukloh und W. Knapp, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **17**, 1362 (1938).
94. I. Langmuir, J. Franklin Inst. **217**, 543 (1934).
95. I. Langmuir, Physic. Rev. **40**, 403 (1932).
96. P. Lukirski, A. Sosina, S. Wekschinsky und T. Zarewa, Z. Physik **71**, 306 (1931).
97. G. Fonda, A. Young und A. Walker, Physica **4**, 1 (1933).
98. G. v. Hevesy und W. Seith, Z. Elektrochem. **37**, 528 (1931).
99. W. Seith und A. Keil, Z. physik. Chem. Abt. B **22**, 350 (1933).
100. H. Braune, Z. physik. Chem. **110**, 151 (1924).
101. S. Dushman und I. Langmuir, Physic. Rev. **20**, 113 (1922).
102. G. v. Hevesy, Z. Elektrochem. **39**, 493 (1933).

103. W. Jost und G. Nehlep, *Z. physik. Chem. Abt. B* **32**, 1 (1936).
104. G. Tammann, *Z. anorg. allg. Chem.* **111**, 78 (1920).
105. K. Fischbeck und W. Jellinghaus, *Z. anorg. allg. Chem.* **165**, 55 (1927).
106. K. Fischbeck, L. Neundeubel und F. Salzer, *Z. Elektrochem.* **40**, 517 (1934).
107. W. Köster und G. Tammann, *Z. anorg. allg. Chem.* **123**, 196 (1922).
108. C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **11**, 139 (1931).
109. C. Tubandt, *Handb. d. Exp. Physik* **12**, 1 (1932).
110. W. Seith, *Z. Elektrochem.* **42**, 635 (1936).
111. G. v. Hevesy und W. Seith, *Z. Physik* **56**, 790 (1929).
112. W. Seith, *Z. Elektrochem.* **39**, 539 (1933).
113. C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **21**, 25 (1933).
114. C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **32**, 447 (1936).
115. K. Nagel und C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **25**, 71 (1934).
116. H. Dünwald und C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **22**, 212 (1933).
117. H. Reinhold und H. Seidel, *Z. Elektrochem.* **41**, 499 (1935).
118. T. P. Hoar und L. E. Price, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 867 (1938).
119. C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **34**, 309 (1936).
120. F. Zwicky, *Physik. Z.* **24**, 131 (1923).
121. J. Frenkel, *Z. Physik* **36**, 652 (1926).
122. C. Wagner und W. Schottky, *Z. physik. Chem. Abt. B* **11**, 163 (1930).
123. C. Wagner, *Z. physik. Chem., Bodenst.-Festband*, (1931) 177.
124. E. Koch und C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **38**, 295 (1937).
125. W. Schottky, *Z. physik. Chem. Abt. B* **29**, 335 (1935).
126. W. Jost, *Z. physik. Chem. Abt. A* **169**, 129 (1934).
127. W. Jost, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 860 (1938).
128. C. Wagner und J. Beyer, *Z. physik. Chem. Abt. B* **32**, 113 (1936).
129. C. Tubandt und S. Eggert, *Z. anorg. allg. Chem.* **110**, 196 (1920).
130. E. R. Jette und F. Foote, *J. chem. Phys.* **1**, 29 (1933).
131. H. H. v. Baumbach und C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **22**, 199 (1933).
132. J. Gundermann, K. Hauffe und C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **37**, 148 (1937).
133. L. W. Strock, *Z. physik. Chem. a) Abt. B* **25**, 441 (1934); *b) Abt. B* **31**, 132 (1935).
134. P. Rahlfs, *Z. physik. Chem. Abt. B* **31**, 157 (1935).
135. J. A. A. Ketelaar, *Z. physik. Chem. Abt. B* **26**, 327 (1934).
136. G. v. Hevesy, *Z. physik. Chem.* **101**, 337 (1922).
137. A. Smekal, *Handb. d. Physik* **24**, 2 (1933), Kap. 5.
138. E. Doehlemann, *Z. Elektrochem.* **42**, 561 (1936).
139. C. Wagner, *Arch. Eisenhüttenwes.* **11**, 449 (1937/38).
140. G. Engelhardt und C. Wagner, *Z. physik. Chem. Abt. B* **18**, 369 (1932).
141. C. Wagner und K. Hauffe, *Z. Elektrochem.* **45**, 409 (1939).
142. C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **44**, 507 (1938).
143. R. Fricke und E. Gwinner, *Z. physik. Chem. Abt. A* **183**, 165 (1938).
144. R. Fricke, *Z. Elektrochem.* **44**, 291 (1938).
145. G. Graue und N. Riehl, *Angew. Chem.* **52**, 112 (1939).
146. R. Fricke, *Angew. Chem.* **51**, 863 (1938).
147. O. Hahn, *Naturwiss.* **17**, 296 (1929).
148. S. Flügge und K. E. Zimens, *Z. physik. Chem. Abt. B* **42**, 179 (1939).
149. R. Jagitsch, *Z. physik. Chem. Abt. B* **36**, 339 (1937).
150. W. Jander, *Z. anorg. allg. Chem.* **241**, 225 (1939).
151. J. A. Hedvall und F. Ilander, *Z. anorg. allg. Chem.* **203**, 373 (1932).
152. S. Tamaru und N. Ando, *Z. anorg. allg. Chem. a) 184*, 385 (1929); *b) 195*, 309 (1931).
153. J. A. Hedvall und E. Helin, *Z. physik. Chem.* **123**, 33 (1926).
154. J. A. Hedvall, *Z. anorg. allg. Chem.* **121**, 217 (1922).
155. J. A. Hedvall und W. Andersson, *Z. anorg. allg. Chem.* **193**, 29 (1930).
156. J. A. Hedvall, R. Hedin und S. Ljungkvist, *Z. Elektrochem.* **40**, 301 (1934).
157. J. A. Hedvall, A. Floberg und P. Pålson, *Z. physik. Chem. Abt. A* **169**, 75 (1934).
158. E. Cohen, *Z. physik. Chem.* **89**, 489 (1915).
159. J. A. Hedvall, R. Hedin und E. Andersson, *Z. anorg. allg. Chem.* **212**, 84 (1933).
160. J. A. Hedvall und R. Hedin, *Z. physik. Chem. Abt. B* **30**, 280 (1935).
161. H. Forestier und H. Lille, *Compt. rend. (Paris)* **204**, 265, 1254 (1937).
162. J. A. Hedvall, *Z. Elektrochem.* **45**, 83 (1939).
163. O. Werner, *Z. Metallkunde* **27**, 215 (1935).
164. J. A. Hedvall und W. Pauly, *Z. physik. Chem. Abt. B* **29**, 225 (1935).
165. J. A. Hedvall und G. Cohn, *Nature* **143**, 330 (1939).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw.)

Ito, T., **Studien über die Oberflächenaktivität und Adsorption von Aminosäuren, V, VI, VII, VIII.** (J. Agr. chem. Soc. Japan 12, 204 und 990, 1936; 13, 172, 1937.)

Diaminosäuren wie Lysin, Arginin und Histidin zeigen bei einer Konzentration von 0,05 m und dem p_H -Gebiet zwischen 1 und 13 praktisch keine Wirkung auf die Oberflächenspannung des Wassers (Stalagmometer-Methode). Eine Adsorption an Tierkohle findet aber statt. Diese ist nicht verschieden, wenn man einmal Carbo animalis pur. sicc. Merck im ursprünglichen Zustand benutzt hatte, das andere Mal nach Reinigung mit HF—HCl.

0,05 m Na-Salze der n-Butter-, Isovalerian und n-Kaprylsäure setzen die Oberflächenspannung des Wassers schwach herab, um so mehr, je höher das Molekulargewicht der Fettsäure ist. Die Oberflächenspannung verändert sich kaum, wenn man durch NaOH-Zusatz das p_H von 7 auf 13 bringt.

R. E. Lg.

Harada, G., **Wirkung von Kurzwellen und Ultraschallwellen auf die Durchlässigkeit von Kollodiummembranen.** (Acta med. Hokkaidonensia 15, 807, 1937.)

Wirkungen auf die Permeabilität für KCl wurde zuweilen beobachtet. Jedoch konnten sie in keine Beziehung zur Wellenlänge gebracht werden.

R. E. Lg.

Hirsh jr., F. R., und J. W. M. Du Mond, **Die Natur der Oberflächenschichten bei dünnen geschliffenen Quarzkristallen mit dem Cauchois-Spektrographen.** (Physic. Rev. [2] 54, 789, 1938.)

Diese Aufnahmen lassen erkennen, daß der Quarz, nachdem er durch den scheerenden Druck amorph geworden war, sofort wieder kristallin wird. Aber diese neukristallisierte Schicht bildet mit der Unterlage keinen Einkristall, sondern eine kristallographisch gesonderte Schicht. Dadurch können bei dieser Röntgenaufnahme Dubletts auftreten. Beim Anätzen mit HF verschwinden diese.

R. E. Lg.

Sano, I., **Über die katalytische Zersetzung von Oxalsäure durch kolloides Platinkarbonyl.** (Bull. chem. Soc. Japan 14, 121, 1939.)

Die Katalyse durch dieses rote Sol findet erst nach einer längeren Induktionszeit statt, während diese bei dem schwarzen Sol durch das kolloide metallische Pt fehlt.

R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Ford, T. F., und D. A. Wilson, **Oberflächenstrukturen von Lösungen auf Grund des Widerstandes gegenüber Ausbreitung unlöslicher Filme.** (J. Physic. Chem. 42, 1051, 1938.)

Mit Hilfe der Ausdehnung von „Kolbenöl“ (Langmuir und Blodgett) wurden frisch abgewaschene und gealterte Lösungen von oberflächenaktiven Substanzen untersucht. Die Unterschiede der Ausdehnungskurven auf reinem Wasser und auf gealterten Lösungen von Kapryl-, Hydrozimt-Säure und Phenol lassen erkennen, daß sich Filme von adsorbierten gelösten Molekülen auf der Oberfläche bilden. Diese stehen in Analogie zu den unlöslichen zweidimensionalen Filmen. Die experimentellen Werte ergaben Übereinstimmung mit der Gibbs'schen Theorie.

Bg.

Schaefer, V. J.-New York, **Ausbreitungsmuster in Proteinschichten auf Wasser.** (J. physic. Chem. 42, 1089, 1938.)

Proteine spreiten auf Wasser zu monomolekularen Schichten, am besten in der Nähe des isoelektrischen Punktes. Bringt man auf eine solche Schicht einen Tropfen Indikatoröl nach Blodgett, so ergibt sich je nach dem verwandten Protein ein charakteristisches Ausbreitungsmuster. Sternförmige Strukturen zeigen z. B. Pepsinogen und Trypsinogen, während Weizenstärke und Trypsin rauhe, kreisförmige Muster zeigen; Gelatine und Protamine weisen glatte Kreisformen auf. Durch diese Methode ist eine neue Einteilungsmöglichkeit der Proteine gegeben.

Denaturierung von Proteinen durch Hitze, Ultraviolett-Bestrahlung und Schütteln, ferner Peptisation zeigen sich durch deutliche Veränderung der Ausbreitungsstrukturen an.

Salze in der Substratlösung, sowie p_H -Änderungen derselben ergeben ebenfalls charakteristische Abweichungen von den ursprünglichen Ausbreitungsmustern.

Bg.

Astbury, W. T., F. O. Bell, E. Gorter und van J. Ormondt-Leyden, **Optische und röntgenographische Untersuchung und direkte Messung von Protein-Aufbaufilmen.** (Nature 142, 33, 1938.)

Aufbaufilme von Proteinen von gewisser Dicke können von der Unterlage abgelöst werden; dabei treten oft bootsähnliche Löcher auf, parallel zur Bewegungsrichtung der Schicht. In der Nähe dieser Löcher ist die Doppelbrechung stärker als in der übrigen Schicht, etwa im Verhältnis der Doppelbrechung von Seide und Wolle.

Die Auf- und Abbewegung des Trägers durch die Einfachschichten entspricht dem Spinnprozeß langkettiger Moleküle; die Ketten müssen schon vorher auf der Oberfläche des Substrates gebildet sein. Die Zunahme der Doppelbrechung in der Nähe der Löcher wird erklärt durch einen stärkeren Parallelismus der Ketten: es liegen auch die Seitenketten normal zur Filmebene.

Die auf mechanischem Wege gemessene Schichtdicke ergibt einen Wert von $9\frac{1}{2}$ Å und nicht wie bisher 20 Å.

Bg.

Benjamin, M., und R. O. Jenkins, **Oberflächenwanderung von Barium.** (Philos. Mag. (7) 26, 1049, 1938.)

Unter den Vakuumbedingungen, bei denen Thorium über die Oberfläche von Wolfram wandert, zeigt Barium keine Oberflächenwanderung, gleichgültig, ob es aus Oxyd oder direkt aufgedampft ist. Auf Nickel tritt ebenfalls keine Oberflächenwande-

nung von Barium ein. Der Bariumfilm bleibt stabil bis zum Verdampfungspunkt. Der Nachweis wurde erbracht mit Hilfe des Elektronenmikroskops, sowie durch Messung der thermischen Emission. Bg.

Roberts, J. K., **Eigenschaften von beweglichen und unbeweglichen adsorbierten Filmen.** (Proc. Cambridge philos. Soc. 34 (III), 399, 1938).

In adsorbierten Filmen von Gasen an festen Oberflächen bestehen wesentliche Unterschiede, je nachdem ob die adsorbierten Teilchen beweglich oder unbeweglich sind. Nur auf Filme, in denen die Teilchen sich frei von einer Seite zur anderen bewegen können, dürfen die Methoden der statistischen Mechanik angewandt werden. Der Fall des zweiatomigen Moleküls, dessen Atome an benachbarten Stellen der Oberfläche adsorbiert werden, wurde eingehend behandelt. Die Differenz zwischen der wahren Adsorptionswärme und der scheinbaren Wärme, erhalten durch die Temperaturänderung der Verdampfungsgeschwindigkeit, wird diskutiert in Zusammenhang mit den Ergebnissen von Wang. Bg.

Roberts, J. K., **Die Adsorptionstheorie für den Fall, daß jedes Partikel mehr als eine Seite besetzt.** (Proc. Cambridge philos. Soc. 34 (IV), 577, 1939.)

Unter den adsorbierten Filmen von Gasen an festen Oberflächen werden diejenigen gesondert betrachtet, die ein rechteckiges festes Gitter haben mit einem anderen Atom in der Mitte jedes Rechtecks. Vorausgesetzt wird, daß das adsorbierte Molekül groß genug ist, um Adsorption an vier benachbarten Seiten auszuschießen bzw. nur mit zweien zu reagieren. Die Änderung der Adsorptionswärme ist verschieden von den bisher betrachteten Filmen. Bg.

Germer, L. H., und K. H. Storks-New York, **Abgeriebene Filme von Bariumstearat und Stearinsäure.** (Physic. Rev. 55, 648, 1939.)

Aufbaufilme von Bariumstearat und Stearinsäure auf Chrom und Siliziumkarbid werden nach Abreiben mit reinem Linsenpapier mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen nach der Reflektionsmethode untersucht. Stark geriebene Mehrschichten zeigen genau die gleichen Strukturen wie ungeriebene Einfachschichten; die Prüfung der Dicke auf optischem Wege zeigt ebenfalls Übereinstimmung der beiden erwähnten Schichtarten. Die bessere Orientierung der Bariumstearatschichten gegenüber den Stearinsäurefilmen bleibt auch nach dem Reiben bestehen. Bei leichtem Reiben werden Filmdigramme erhalten, die eine größere Dicke als die einer Einfachschicht erkennen lassen. Die Moleküle von Bariumstearat stehen normal zur Oberfläche (57°), aber die regelmäßige seitliche Anordnung ist weniger gleichmäßig als in ungeriebenen Filmen. Bei Stearinsäure finden Verf. nach leichtem Reiben eine Neigung der Moleküle von 8° zur Oberfläche, also eine andere Kristallstruktur als bei den ursprünglichen Filmen. Bei weiterem Reiben wurde eine Abhängigkeit von der Reibrichtung beobachtet. Bg.

III. Kolloidforschung.

Errera, J., W. Oostveen und H. Sack-Brüssel, **Die magnetische Doppelbrechung kolloider Eisenoxydösungen.** (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 57, 185, 1938.)

Verff. berichten über Versuchsergebnisse betr. der Doppelbrechung von in konstanten und niederfrequenten (50 Hz) magnetischen Feldern befindlichen

kolloiden wässrigen Eisenoxydösungen. Die (ausführlich beschriebene) Apparatur weist keine Besonderheiten auf. Verff. richten bei der Diskussion ihrer Ergebnisse das Hauptaugenmerk auf die Relaxation, d. h. das Nachhinken bzw. Nichtmehrfolgen der Doppelbrechung (DB) bei magnetischem Wechselfeld. Untersucht wird dies Phänomen mittels stroboskopischer Interferenz-Anordnung. Die Ergebnisse: Zwei Typen des Verhaltens sind zu konstatieren: 1. Die DB verschwindet oberhalb einer bestimmten Frequenz, folgt aber bis zum Schluß dem Wechseln des Feldes. Die Relaxationszeit beträgt hier $1/2 - 1/50$ Sek. 2. Die DB folgt zunächst den Feldwechseln; oberhalb einer bestimmten Frequenz folgt sie jedoch nicht mehr; geht dafür aber auch nicht auf Null, sondern nimmt einen konstanten Wert an. Die Relaxationszeit beträgt hier etwa 10^{-3} Sek. (geschätzt aus einer Extrapolation). Verff. schreiben das Verhalten 1 Teilchen mit permanentem magnetischem Moment zu, das Verhalten zwei solchen, die eine räumliche Anisotropie der Suszeptibilität aufweisen. Diese Deutung steht im Gegensatz zu W. Heller, der 1 kleinen jungen und 2 großen alten Teilchen zuschreibt. Zur detaillierten Diskussion stellen Verff. noch weitere Messungen in Aussicht. H. Schfr.

Krishnan, R. S.-Bangalore, **Über die Depolarisation der Tyndall-Streuung bei Kolloiden.** (Proc. Ind. Acad. Sci. 1, 717, 1935.)

Die Streuung einfallenden polarisierten oder unpolarisierten Lichtes bei kolloiden Lösungen läßt sich in zwei Anteile zerlegen: 1. Die Streuung infolge der endlichen Größe der im übrigen kugelförmigen und isotropen Teilchen; 2. die Streuung an nichtkugelförmigen und/oder anisotropen Teilchen. Verff. führt für beide Fälle zunächst theoretisch, dann in numerischer Auswertung einiger experimenteller Daten die Abschätzung des Einflusses der genannten Vorgänge auf den Depolarisationszustand des Tyndall-Lichtes durch und findet, abgesehen von einer Unstimmigkeit bei Eiweißlösungen, Bestätigung des Reziprozitätsgesetzes (siehe folgendes Referat). H. Schfr.

Krishnan, R. S.-Bangalore, **Das Reziprozitätsgesetz in der Kolloid-Optik.** (Proc. Ind. Acad. Sci. 1, 782, 1935.)

Wie früher gezeigt worden ist, gilt für die Depolarisationsfaktoren q_u , q_v und q_h des Tyndall-Lichtes bei unpolarisiertem (u), vertikal (v) oder horizontal (h) polarisiertem Primärlicht die einfache Beziehung:

$$q_u = \frac{1 + 1/q_h}{1 + 1/q_v}$$

In kurzer Darstellung zeigt Verf. in der vorliegenden Arbeit, wie diese Beziehung aus dem Reziprozitätstheorem von Helmholtz und Lord Rayleigh sich ableitet. Im zweiten experimentellen Teil wird eine Apparatur beschrieben zur Prüfung der Gültigkeit dieser Beziehung. Durch Anwendung zweier halbdurchlässiger Prismen wird ein besonders einfacher und genauer Intensitätsvergleich der verschiedenen Komponenten ermöglicht. Die Ergebnisse an verschiedenen kolloiden Lösungen bestätigen ausnahmslos die aufgestellte Beziehung. H. Schfr.

Krishnan, R. S.-Bangalore, **Dispersion der Depolarisation des Streulichtes bei Kolloiden, II.** (Proc. Ind. Acad. Sci. 5, 305, 1937.)

Verf. berichtet über die Ausdehnung früherer Untersuchungen an Goldsoln (siehe vorangegangenes

Referat) auf Silbersole. Auch hier ergibt sich im Gebiet der charakteristischen Absorption ein starkes Anwachsen des Depolarisationsfaktors. Ferner ist auch bei den Silberteilchen die optische Anisotropie wellenabhängig, am kleinsten ist sie im Ultraviolett und im Rot. Je nach der Herstellungsmethode ergibt sich verschiedene Teilchengröße. Die kleinste Größe weisen die durch Reduktion hergestellten Sole auf; sie ist hier von der Größenordnung der Lichtwellenlänge. Es ergibt sich auch hier wieder in Auswertung von Gans' Theorie die gleiche Teilchenform wie beim Goldsol. Daneben ist aber die Möglichkeit zu erwägen, was auch durch Röntgenstrukturuntersuchungen anderer angedeutet wird, daß die Teilchen die Gestalt eines verkürzten Oktaeders aufweisen, das als optisch äquivalent dem Ellipsoid betrachtet werden kann.

H. Schfr.

Pavelka, F., **Über die Bedeutung der Grenzfläche als Reaktionspartner.** (Mikrochemie 23, 202, 1937.)

Bei manchen Tüpfelreaktionen ist es nicht gleichgültig, ob man sie auf Papier oder Porzellan ausführt.

Für die Reaktion zwischen Mangansulfat und Benzidin braucht man im Reagensglas außerordentlich viel höhere Konzentrationen als bei der Tüpfelreaktion auf Papier. Von letzterem wird eine Zwischenreaktion stabilisiert. Es ist dabei von Einfluß, ob die Stärke im Papier verkleistert ist oder nicht. Gelatine und Agar bewahren sich für diese Tüpfelreaktion nicht, wohl aber Tylose.

In die Raschig'sche Hydrazinsynthese greift der Leim nicht unmittelbar ein. Er inaktiviert die als Katalysator entgegenwirkenden Cu-Spuren. — Die äußerst geringen Mengen Cu, welche die Hahn'sche Reaktion zwischen Ferrirhodanid und Thiosulfat katalysieren, können durch Bindung an Hühnereiweiß oder durch Adsorption an CaF teilweise inaktiviert werden. — Rostschutzmittel können dadurch wirken, daß sie an Stellen der Metalloberfläche adsorbiert werden, wo sonst Cu-Spuren ein Lokalelement gebildet hätten.

R. E. Lg.

Hermans, J. J., **Oberflächenerscheinungen an geladenen kugelförmigen, in Lösungen bewegten Teilchen. Kataphorese, Sedimentationspotential.** (Philos. Mag. (7) 26, 650, 1938.)

Es wird die Theorie der Doppelschicht entwickelt für den Fall, daß diese sehr dünn ist im Vergleich zum Radius des Teilchens. Die theoretische Formel der Kataphoreseschwindigkeit läßt Maxima zu. Das Sedimentationspotential kann Werte von größenordnungsmäßig 10 Millivolt annehmen.

Bg.

Devaux, H., **Photographie und Kinematographie der Aussendung von Geruchstoffen durch Blumen.** (Bull. Soc. franç. Photogr. 25, 109, 1938.)

Im Anschluß an die bekannte Oberflächenspannungerscheinung des Kamphertanzes auf Wasser wird folgender Versuch gemacht. Eine Hg-Oberfläche wird eingepudert mit Talkum oder Lykopolium. Dicht darüber wird eine Blüte angebracht. Aus der Intensität der Bewegung der Teilchen wird auf die Stärke des Duftens der Blüte geschlossen.

R. E. Lg.

Vlés, F., **Die derzeitigen Kenntnisse von der Konstitution und der physikochemischen Eigenschaft des Wassers.** (Arch. Physique biol. 15, 33, 1938.)

Eingehende, zum Referat nicht geeignete Übersicht, die den Kolloidforscher ebenso sehr wie den reinen Physikochemiker interessieren muß.

P. M.

Ruyssen, R., **Strömungspotentiale an Bariumsulfat und Ionenantagonismus.** (Natuurwetensch. Tijdschrift 21, 79, 1939.)

Messungen an Diaphragmen aus negativen BaSO₄-Kristallen. Es besteht ein deutlicher Antagonismus zwischen BaCl₂ und KCl, der nicht durch den Unterschied in der Ionenaktivität gedeutet werden kann. In höheren Konzentrationen bewirkt ein Überschuß von KCl eine Umladung. Das Ba-Ion scheint verdrängt zu werden.

R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Sameshima, J., M. Kidokoro und H. Akamatu-Tokio, **Studien zur Schmierfähigkeit der Flüssigkeiten I. Messung der statischen Reibungskoeffizienten.** (Bull. chem. Soc. Japan 11, 659, 1936.)

Die Reibungskraft zwischen den planparallelen Flächen zweier aufeinander gleitender fester Körper wird vermindert durch zwischengebrachte Flüssigkeitsschichten. Für diese „Schmierfähigkeit“ einer Flüssigkeit sind zwei Fälle zu unterscheiden: Es kann die Zwischenschicht so dick sein, daß die beiden festen Körper völlig voneinander getrennt sind, dann ist die Berechnung der Schmierfähigkeit ein hydrodynamisches Problem (? Ref.); oder es kann die Zwischenschicht in monomolekularer oder einige Moleküldicken starker Ausdehnung gegeben sein. Verff. stellen sich die Aufgabe, für diesen letzteren Fall die Reibungskräfte reiner Flüssigkeiten zu messen. Zur Messung des Reibungskoeffizienten dient eine Apparatur, bei der auf einer horizontalen plan geschliffenen Spiegelglasplatte ein durch Bleigewichte zu beschwerendes Uhrglas aufliegt. Die die Reibungskraft eben überwindende Zugkraft (Beginn der Gleitung) wird durch einen Wägemechanismus gemessen. Die Arbeit bringt in ausführlichen Tabellen die für eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen bestimmten μ -Werte.

H. Schfr.

Akamatu, H., und J. Sameshima-Tokio, **Studien zur Schmierfähigkeit der Flüssigkeiten II. Reibungskoeffizienten von Filmen mono- und polymolekularer Schichten.** (Bull. chem. Soc. Japan 11, 791, 1936.)

In Erweiterung einer früheren Arbeit (s. vorang. Ref.) messen Verff. für Schichten einer Reihe von Fettsäuren die Reibungskräfte zwischen Glas in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Letztere wird dabei von monomolekularer bis zur Dicke von zehn Molekülen gesteigert. Die Aufbringung dieser Schichten auf Glas geschieht nach Blodgett in der Weise, daß die zunächst auf Wasser monomolekular ausgebreitete Schicht durch Schrägeintauchen der Glasplatte auf diese übertragen wird. Durch mehrmaliges Wiederholen kann dabei die Schichtdicke entsprechend vervielfacht werden. Es erweist sich die Reibungskraft als unabhängig von der Schichtdicke. Dagegen ist sie für Schichten aus gerichteten Molekülen geringer (Schmierfähigkeit also besser) als bei solchen aus regellos gelagerten Molekülen.

H. Schfr.

Lamcke, K.-Kiel-Kitzeberg, **Die Vorbehandlung mariner Sedimente für die Schlämmanalyse.** (Geologie d. Meere u. Binnengewässer 3, 222, 1939.)

Zur Vorbehandlung, also zu einer wirklich raschen und vollständigen Entsalzung der Sedimente, eignet sich vorzüglich der Elektroschnelldialysator nach

H. Brintzinger (Kolloid-Z. 66, 2, 1934), der mit Pergamentpapiermembranen bespannt wird. Diese werden mit Cohesan auf die Glaträger aufgeklebt. — Eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades der Suspensionen, wie sie von St. Gripenberg (Fennia 60, Nr. 3, 1934) bei elektrodialytischen Versuchen beobachtet wurde, konnte hier nicht bestätigt werden. Dies spricht also für die Brauchbarkeit der Methode und Apparatur. Pr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Harvey, H. W., **Notiz über kolloides Eisenhydroxyd im Meerwasser.** (J. Marine biol. Assoc. Un. Kingd. 22, 221, 1937.)

300 bis 500 mg Fe im Kubikmeter Meerwasser als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ neu gebildet beginnt erst nach einigen Tagen zu flocken und sedimentieren. Das ist mehr als 20 mal so viel Fe, wie im offenen Ozean vorkommt. Die natürlichen Mengen werden wohl jahrelang ungeflockt bleiben. Nach Zugabe von Agar oder Eiweiß werden noch weit größere Eisenmengen getragen. Ein Molekül des Schutzkolloids stabilisiert mehrere Moleküle $\text{Fe}(\text{OH})_3$. [Die Schlußfolgerung, daß das Schutzkolloid nicht durch Umhüllung der kolloiden Fe-Teilchen wirksam sein könne, hat der Autor im Sonderdruck gestrichen.] Das elektrophoretische Verhalten der Komplexe ist das der Schutzkolloide.

S. A. Waksman hat angenommen, daß ein großer Teil des ozeanischen Fe geschützt ist durch Humate, die von abgestorbenen Organismen stammen. Er denkt an Lignoproteinate.

In einer vorhergehenden Arbeit (S. 205) nimmt Harvey an, daß Diatomeen kolloide Eisenverbindungen aus dem Meerwasser adsorbieren. Denn da ihr Fe-Gehalt mehrere tausendmal größer sei als das des umgebenden Wassers, könne die Anreicherung nicht durch Diffusion von Ionen erklärt werden.

R. E. Lg.

Matsumoto, N., **Ein Verfahren zur Erzeugung faseriger Anordnungen von Mikrokristallen einiger Substanzen.** (Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. 20, 147, 1937.)

Feinmaschiges Gewebe, dessen Öffnungen etwa 8μ Durchmesser haben, wird mit der wässrigen Lösung von KCrO_4 , Na_2SO_4 , KBr oder MgSO_4 getränkt und dann trocken gelassen. Die faserartig angeordneten Mikrokristalle sind der Röntgen-Analyse zugänglich. Auch mit Kartoffelstärke ließ sich ein Faser-Diagramm erhalten. R. E. Lg.

Davies, J., und H. F. E. Donnelly, **Einige Untersuchungen von Kaolin.** (Trans. ceram. Soc. 36, 173, 1937.)

Unter 6 untersuchten Kaolinarten befand sich einer von höchster Plastizität und auch ein magerer. Die Korngrößenanalyse wurde durchgeführt a) durch das Siebverfahren, b) durch Abschlämmen in fließendem Wasser, c) durch Sedimentation. Die so gewonnenen Zahlen standen weniger gut in Beziehung zur Plastizität, Biegefestigkeit, Trocken- und Brenngeschwindigkeit als die Zahlen der Oberflächenbestimmung, welche mittels der Malachitgrün-Adsorption gewonnen worden waren.

Zweierlei wird die Ursache sein: Bei den ersteren Verfahren werden nicht die Größen der Teilchen erfaßt, die kleiner sind als $0,2\mu$. Diese werden aber

die Gesamtoberfläche des Kaolins erheblich beeinflussen. Ferner wird bei der mechanischen Analyse keine Rücksicht genommen auf meist vorhandene Spuren von organischen Kolloiden („Humus“), welche die Ausflockbarkeit verringern und Sekundärteilchen zu Primärteilchen dispergieren können. Letzteres bedingt eine Vergrößerung der Fließbarkeit und Verminderung der Plastizität und der mechanischen Festigkeit. R. E. Lg.

Kähler, **Über Wolkenformen.** (Geistige Arbeit 1939, Nr. 3, 11.)

Nur kolloidchemisch Bemerkenswertes kann herausgegriffen werden: Der oft seidenartige Glanz der Cirrus, der die Eiskriställchen anzeigt. — Bei Altkumulus der Hof um Sonne und Mond, der durch Beugung des Lichts an den Wassertropfen entsteht.

Aus dem Stratus fällt nur „Nieselregen“, d. h. ganz feine, dicht gedrängte Tropfen. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Winnig, K., **Das Osmoseverfahren und der Fäulnisschutz für Tannen- und Fichtenmaste.** (Arch. Post Electr. 1935, Nr. 6.)

Abbildungen zeigen, wie nach 8 Jahren ein außen unbeschädigt aussehender Mast innerlich vollkommen von Lentinus zerstört war, weil das Teeröl nicht tief genug eingedrungen war, oder wie bei einem osmotierten Kiefernstamm verschiedene, scharf abgegrenzte Zonen vorhanden sind. Von außen nach innen folgen die Zonen des Dinitrophenols, des Fluornatriums, des Kerns und das nichtgetränkte Zentrum des Kerns. Die Eindringungstiefe und die Salzaufnahme bei den im Kessel getränkten Kiefernstangen und den osmotierten Fichtenstangen ist fast die gleiche. R. E. Lg.

Fleischhacker, H., **Über die Gerinnungsförderung der Pektine.** (Fortschr. Ther. 13, 377, 1937.)

Nach intermuskulärer Injektion (nicht besser nach intravenöser) wird die Blutgerinnung so gefördert, daß kleinere Eingriffe ohne Gefahr bei echten Hämophilien gemacht werden können. Der Angriffspunkt des Pektins ist noch unbekannt. Denn in vitro wird die Gerinnung des Blutes dadurch eher verzögert. Handelt es sich vielleicht um einen Einfluß auf die Gefäßendothelien und um vermehrte Bildung von Thrombokinase? R. E. Lg.

Scarth, G. W., und J. Lezitt, **Der frosthärtende Mechanismus der Pflanzenzellen.** (Plant. Physiol. 12, 51, 1937.)

Neben Vermehrung des osmotischen Drucks, der Kolloide und des gebundenen Wassers wird noch angeführt: höhere Permeabilität und verminderte Viskosität des Plasmas. R. E. Lg.

Brachet, J., **Bemerkungen über die Bildung der Thymonukleinsäure während der Entwicklung des Eies durch partielle Synthese.** (Arch. Biologie 48, 529, 1937.)

Die Wanderungstheorie von E. Godlewski (1925) würde Reserven dieser Säure erfordern, die aber nicht vorhanden sind. Deshalb wird Synthese aus einer Pentosenukleinsäure (mit Übergangsstufen) angenommen. In vitro gelang diese Synthese (nach Zusatz von Preßsäften aus verschiedenen Geweben) nicht. Es scheint dazu ein intakter Kern oder die Chromosomenstruktur [wohl als Keim im Sinne von S. Edlbacher] notwendig zu sein. R. E. Lg.

Erspamer, V., **Über die Erzeugung von Gallensteinen durch Vitamin A-Mangel beim Meerschweinchen.** (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. 302, 766, 1938.)

Nachweis von mikroskopischen Gewebstrümmern in den Gallenwegen. Diese cholesterinfreien „Fremdkörper“ haben nichts mit den Steinen der menschlichen Pathologie zu tun. Und obgleich nicht entschieden ist, ob sie die Bildung der letzteren erleichtern, werden sie als „Steine“ bezeichnet. R. E. Lg.

Meyer, Kl., **Spektrometrische Untersuchungen über den Zustand des Chlorophylls in der Pflanze und in Reinpräparaten.** (Helv. chim. Acta 11, 475, 1939.)

Optische Identität eines auf sehr schonende Weise gewonnenen und dann kolloid gelösten „nativen“ Chlorophylls mit dem innerhalb der grünen Blätter. Den in den gewöhnlichen Reinpräparaten vorhandenen Zustand kann man durch Altern des nativen Chlorophylls erhalten. R. E. Lg.

Rahn, O., **Bausteine zu einer Chemie der Evolution.** (Amer. Naturalist 73, 26, 1939.)

Auffassung des Gens als sehr großes Molekül. Der Chemismus der Verdopplung ist noch ein Rätsel.

Häufig vorkommende Pflanzen variieren mehr. In den Tropen kommen mehr (wechselwarme) Reptilien vor als in kühleren Gegenden. Daraus wird geschlossen, daß Mutationen nicht durch Höhenstrahlung oder andere natürliche Strahlungen herbeigeführt wird. Denn deren Wirkung ist temperaturunabhängig.

Kleine Organismen, z. B. Bakterien, kommen häufiger in andere Umgebung und variieren deshalb mehr als große. R. E. Lg.

Goudsmith, A., M. H. Power und J. L. Bollman, **Die Sulfatausscheidung beim Hunde.** (Amer. J. Physiol. 125, 506, 1939.)

Alles oder fast alles Sulfat des Serums ist filtrierbar durch eine Kolloidmembran. — Aus sulfatarmem Primärharn wird weniger Sulfat rückresorbiert als aus sulfatreichem. R. E. Lg.

Abramson, H. A., R. F. Furchgott und E. Ponder, **Die elektrophoretische Beweglichkeit von Ratten-Erythrozyten und der Schatten.** (J. gen. Physiol. 12, 545, 1939.)

Es hatte sich gezeigt (1929, 1934), daß das elektrophoretische Verhalten der Erythrozyten nach vorsichtiger Hämolyse mit Wasser nicht anders ist als vor der Hämolyse. Der Hauptteil der Grenzschicht wird unverändert geblieben sein. Das Hämoglobin trat wohl nur an einzelnen kleinen Stellen aus („key spots“). Jetzt zeigt sich, daß das Verhalten auch dann unverändert bleibt, wenn man die gewaltsamere Hämolyse durch Saponin, Chloroform oder Frieren und Tauen anwendet. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Běhounek, F., und J. Kletschka, **Ionisation der Luft in einem luftbewirtschafteten Gebäude.** (Nature [London] 142, 956, 1938.)

Vermutung, daß die Gesundheitsverhältnisse durch die Ionisation der Luft beeinflusst werden. Untersuchungen in einem Elektirizitätswerk, dessen Luft nach dem Verfahren von Carrier gereinigt wird. Dabei ist neben viskosen Lagen, Glas- oder Stahlwolle

ein künstlicher Regen das Wesentlichste. Es zeigte sich der 40fache Überschuß an negativen Ionen gegenüber der Luft im Freien. In der Hauptsache ist das eine Wirkung von Lenards Wasserfallelektrizität. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Fast, J. D., **Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide.** V. Titan. (Z. anorg. allg. Chem. 241, 42, 1939.)

Geringe Mengen O oder N vernichten die Duktilität des Ti. Deshalb kommt man durch Sintern von Ti-Pulver nicht zu verarbeitbaren größeren Stücken. Denn jedes Körnchen hat eine dünne Oxyd- oder Nitridhülle. Thermische Zersetzung von TiJ (dessen Darstellung Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 174, 1939 beschrieben ist), führt zu duktilem Ti. R. E. Lg.

Snock, J. L., **Magnetische Nachwirkung und chemische Zusammensetzung.** (Physica 6, 161, 1939.)

Eine langzeitliche magnetische Nachwirkung, die in schwach C- oder N-haltigem Fe (nicht im reinen) auftritt, wird gedeutet durch eine Diffusion des C oder N unter dem Einfluß von magnetostriktiven Spannungen in oder aus den Grenzflächen der Weiss'schen Bezirke. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Vickers, A. E. J., **Der Einfluß der Atmosphäre auf die Viskosität und Oberflächenspannung eines einfachen Glases.** (J. Soc. chem. Ind. 57, 14, 1938.)

Es war bekannt, daß die Viskosität und Oberflächenspannung von Schlacken durch die in der Atmosphäre vorhandenen Gasarten stark beeinflusst werden. Bei natürlichen Laven und Gesteinsmagmen ist das Fließvermögen von der darin enthaltenen Gasart abhängig. — Die Versuche zeigen ähnliches bei Glas. Die stärkste Erniedrigung der Viskosität und Oberflächenspannung tritt unter einer SO₂-Atmosphäre ein. Das ist nicht auf eine Änderung des Assoziationsgrades der Schmelze zurückzuführen. R. E. Lg.

d) Photographie.

Seyewetz, A., **Bildung von chemischem Schleier bei Gegenwart kleiner Mengen von Metallsalzen im photographischen Entwickler.** (Bull. Soc. franç. Photogr. 23, 256, 1936.)

1 mg CuSO₄ in 1 Liter Entwickler erzeugt Schleier. Dieser steigt an bis 0,1 g. Dann erfolgt Abfall. Bei 3 g entspricht der Schleier dem, den 1 mg erzeugten. [Über das Vorhandensein von Cu-Salzen in vielen Emulsionsschichten wird nicht gesprochen.] Salze des Fe, Pb, Hg, Mn, Ni haben keine Schleierwirkung. R. E. Lg.

Mc Quown, F. R., **Physikalische Entwicklung. Wirkung einer zu langen Vorbadbehandlung.** (Brit. J. Photogr. 85, 446, 1938.)

Das von Odell vorgeschriebene Vorbad von KJ und Na₂SO₃ führt bei etwas zu langer Anwendung zu einer Zerstörung des entwickelbaren Bildes. R. E. Lg.

Seitz, F., **Die Natur der Gitterstörungen in Silberbromidkristallen.** (Phys. Rev. 54, 1111, 1938.)

Die Anzahl der bei einem lichtempfindlichen AgBr-Kristall in Unordnung befindlichen Ionen hatten Wagner und Beyer (Z. physik. Chem., Abt. B. 32, 113, 1936) auf 0,16 Proz. geschätzt. Seitz schätzt sie eine Zehnerpotenz niedriger. Röntgenographisch ließe sich das nicht mehr nachweisen. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Bowes, J. H., **Formaldehyd-Gerbung.** (Leather World 30, 763, 1938.)

Alleinige Bindung an freie Aminogruppen kann deshalb nicht in Betracht kommen, weil mehr CH_2O gebunden wird, als diesem entsprechen würde. Deshalb Neigung zu der Annahme von Küntzel, daß auch Iminogruppen sich daran beteiligen.

Zum analytischen Nachweis ist die Reaktion von Schiff nicht spezifisch genug. Besser ist das Rosanilin-Sulfit-Reagens von Große-Bohle. Bei gealtertem Leder erfordert es mehr Zeit.

Dieses Reagens zeigte bei einem Leder 1 Proz. CH_2O auf trocknes Leder. Bei einem auch mit Öl behandelten waren es 0,4 Proz. R. E. Lg.

Pollak, L., und A. Patzenhauer, **Versuche zur chromatographischen Adsorptionsanalyse natürlicher und künstlicher Gerbstoffe mittels Hautpulver.** (Gerber 1938, Heft 1525 und 1526.)

Statt des von W. Grassmann (1935) als Adsorbens benutzten Aluminiumoxyds wird hier Hautpulver benutzt. Und der alkoholische Extrakt, der die Eigenschaften ändern kann, ist durch einen wässrigeren ersetzt. Die Analyse im gefilterten Ultraviolett erweist sich als brauchbar, gibt jedoch teilweise beträchtliche Abweichungen von denen von Grassmann, weil gewisse Bestandteile vom Aluminiumoxyd stärker festgehalten werden und weil es auch die Fluoreszenzfarbe verändern kann. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Rohde, M., **Eigenschaften ölfester synthetischer Kautschuke.** (Ind. chim. Belge [II], 9, 446, 1938.)
Übersicht seitens eines Mitarbeiters der I.G. über die Eigenschaften der verschiedenen Perbunane. Pr.

Anonym, **Die Nützlichkeit der neuen kautschukähnlichen synthetischen Stoffe für Arbeit in der chemischen Technologie.** Teil I. (Ind. Chemist 14, 438, 483, 1938.)

Beschreibung der Anwendungsmöglichkeiten von Neopren (Duprene) und illustrierte Beschreibung von daraus hergestellten und damit armierten Reaktionsgefäßen. Pr.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Bulonkin, I., und W. Kaplan, **Spezifische Drehung von Gelatine in Zusammenhang mit der Frage über Altern von Gelatinesolen und -gelen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3, 677, 1937.)

Bestimmt man die spezifische Drehung von Gelatine bis $35^\circ \alpha_D^{25}$, so erhält man unabhängig davon, bei welcher Konzentration, bei welchem p_H , ob man die Bestimmung nach Erhitzen der Gelatinelösung vorgenommen hat und für verschiedene Gelatinefraktionen den Wert 141° . Ebenso ist α_D^{25} unabhängig vom Alter der Gelatine. Hingegen ist der Wert von α_D^{20} für gealterte Gelatine kleiner als für frische. Auch erhält man für α_D^{20} verschiedene Werte in Abhängigkeit davon, bei welchem p_H , bei welcher Konzentration usw. die Bestimmung vorgenommen wurde. H.

Sanigar, E. B., L. E. Krejci und E. O. Kraemer, **Eine Ultrazentrifugenuntersuchung von Gelatine.** (J. Amer. chem. Soc. 60, 757, 1938.)

Vier Gelatinesorten zeigten in 0,4proz. Lösung bei 34°C und $p_H 7,5$ Sedimentationskonstanten von 2,6 bis 3,3. Svedberg hatte bei 20°C 3,43 gefunden. Bei

2proz. Lösungen wurden die Konstanten 29 bis 52 Proz. höher gefunden. Vielleicht ist das auf Aggregation zurückzuführen. Jede Lösung enthielt Teilchen von verschiedener Größe. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Shipley, J. H., W. Boyd Campbell und O. Maass, **Wärmeinhalt des an Zellulose adsorbierten Wassers.** (Canad. J. Res. 17, B. 40, 1939.)

Die Versuche mit Sulfitzellulose (welche mehr Wasser als Baumwolle adsorbiert) lassen annehmen, daß bei -35° ; mehr Wasser adsorbiert ist als bei Temperatursteigerung auf $+25^\circ$. Hierbei geht gebundenes Wasser unter Wärmeverbrauch in den freien Zustand über. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Blom, A. V., **Quellung und Durchlässigkeit von Farbfilmen.** (J. Oil, Color Chem. Assoc. 22, 104, 1939.)

Durchdringt Wasser den zum Korrosionsschutz auf Eisen aufgetragenen Film, so geht Fe in Lösung, wenn das Wasser zu anodischen Stellen kommt. An den kathodischen Stellen entsteht dagegen eine alkalische Reaktion, welche den Kontakt jedes Schutzfilms mit der Unterlage aufhebt.

Ein vollkommen undurchlässiger Film haftet nicht auf der Unterlage. Die Permeabilität der haftenden Filme kann durch Zugabe gewisser Pigmente vermindert werden.

Vollkommene Undurchlässigkeit wäre zuweilen sogar unerwünscht. Bei Holz und Mauerwerk muß Feuchtigkeit, die von diesen abgegeben wird, durch den Anstrich entweichen können. R. E. Lg.

l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

Zeller, F., **Die Wirkungsweise des Massenfilters gegenüber den verschiedenen Mikroorganismen des Bieres.** (Allg. Brauer-Hopfen-Ztg. 1938, 881.)

Bei den in der Staatsbrauerei zu Weihenstephan durchgeführten Filtrationsversuchen war es auffallend, daß die Hefezellen leichter durchtraten als die viel kleineren Bakterien. Es ergab sich, daß die Adsorption an den Fasern eine fast größere Rolle spielt als die eigentliche Filterwirkung. Die größeren Hefezellen werden aber weniger adsorbiert wie die beweglichen Bakterien.

Auch sonstige Trübungsstoffe werden adsorbiert. Je mehr davon — besonders in einem schlecht geklärten Bier — enthalten sind, um so früher wird der Filterkuchen bezüglich Adsorption gesättigt und unwirksam. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Stuwer, R. F., **Die Hydratation und physikochemischen Eigenschaften des Pektins und seiner Derivate.** (J. phys. Chem. 42, 305, 1938.)

1 g nehmen folgende Wassermengen auf: Pektin 0,25 g, Pektinsäure 0,21 g, Natriumpektat 0,38 g, Kalziumpektat 0,35 g. Pektin und Pektinsäure sind etwas saurer als Essigsäure. Die Na-Salze sind mittlere Elektrolyte. Die Ca- und Mg-Salze sind auch bei $n/10000$ noch nicht völlig dissoziiert. R. E. Lg.

Woodruff, S., und M. M. McMasters, **Gelatinier- und Schrumpfungsänderungen in Korn- und Weizenstärke, gezeigt an Photomikrographien.** (Univ. Illinois agric. exp. stat. Bull. 445, 1, 1938.)

Der Hauptwert steckt in den 78 Mikroaufnahmen

von gewöhnlicher, gequollener, verkleisterter, gefroren gewesener und mit Alkohol aus der Suspension gefällter Stärke. Beim Frieren nach vollständiger oder teilweiser Quellung sind Unterschiede je nach dem Kältegrad vorhanden. Die bei -3°C gefrorene, dann getaute Stärke zeigt ein faseriges und schwammiges Gewebe. Sie nimmt nicht wieder den ursprünglichen Gelzustand an. Nach dem Frieren bei -25°C sind die Veränderungen geringer. R. E. Lg.

n) Wasser.

Nelson, G. H., M. Lewine und D. F. J. Lynch, **Entfernung von Eisen durch Lignin bei der Wasserbehandlung.** (Paper Trade J. 67, 117, 1939.)

Lignin bewährt sich bei den gewöhnlich herrschenden pH -Verhältnissen sowohl zur Entfernung von Ferro- wie Ferrieisen. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbildung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Simson, F. W., **Experimentelle Zirrhose der Leber, hervorgerufen durch intravenöse Injektion von sterilen Suspensionen von Kieselsäure-Staub.** (J. Pathol., Bacteriol. 44, 549, 1937.)

Ebenso wie solche von Gardner (1933), Siegmund (1934), Giese (1934) beim Kaninchen erhalten worden war, konnte sie auch mit dem Kieselsäurestaub einer Goldmine vom Withwatersrand (auch in der Milz und den Lymphknoten) erhalten werden. Es gelang das aber nicht, wenn der Staub (nach Salpetersäureabbau) aus einer silikatischen menschlichen Lunge gewonnen war. Als mögliche Ursachen werden angeführt: 1. Die Säurebehandlung und Erhitzung. 2. Nach Ansicht von H. S. Patterson Bedeckung der Staubeilchen mit einer isolierenden Hülle, z. B. eines Phosphats, das aus den organischen P-Verbindungen stammt. 3. Die auf frischen Staubeilchen vorhanden gewesen aktiven Stellen haben sich unter dem Einfluß der Gewebsflüssigkeit verloren. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Kelley, E. G., **Reaktionen von Farbstoffen mit Zellbestandteilen, IV, V.** (J. biol. Chemistry 127, 35 und 73, 1939.)

Kernfärbung mit Toluidinblau. Dann Extraktion des aufgenommenen Farbstoffs mit Thoriumnitrat. Kolorimetrische Bestimmung der Farbstoffmenge. Gute Übereinstimmung mit dem Gehalt an Nukleinsäuren.

Der sich teilende Kern von transplantiertem Rattentumor enthielt Nukleoproteide von erheblich höherem Nukleinsäuregehalt als der ruhende Kern. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Anonym, **Lanital am Ende?** (Gelatine, Leim, Klebst. 7, 64, 1939.)

Einigen Schweizer Blättern wird entnommen, daß die Aussichten für die Weiterentwicklung der Herstellung von Kunstwolle aus Kasein in Italien ungünstig seien. Die Milchvorräte sind geringer, als man erwartet hatte. Die Kaseingewinnung daraus ist kostspielig. Die Wasserfestigkeit ist ungenügend im Vergleich zur Naturwolle. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Kinetik der Phasenbildung. Von Max Volmer. Die chemische Reaktion Bd. IV. Herausgegeben von K. F. Bonhoeffer. 218 Seiten, 61 Abbildungen und 15 Tabellen. (Dresden und Leipzig 1939, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis RM 19.—, geb. RM 20.—.

Ein Buch von Max Volmer ist an und für sich ein besonderes physikalisch-chemisches Ereignis. Es gibt Fachgenossen, die in der propagandistischen Bewirtschaftung ihrer Forschungsergebnisse gelegentlich darüber hinaus gehen, was wir als richtig oder als vereinbar mit gutem Geschmack in wissenschaftlich-literarischer Hinsicht halten. Es gibt aber auch Fachgenossen, denen wir beinahe den entgegengesetzten Vorwurf machen möchten. Forscher, die so sparsam mit ihren Veröffentlichungen sind (wobei diese noch dazu meist sehr „konzentriert“ zu sein pflegen), daß man immer wieder den Wunsch hört (und auch selber hegt), diese Forscher möchten doch endlich Zusammenfassungen ihrer Arbeiten geben. Genau dieser letztere Fall liegt hier vor. Der Verf. hat auf dem Gebiete der Phasenbildung, also der Erscheinungen der Abscheidung von gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen aus Dämpfen, Schmelzen und Lösungen, seit vielen Jahren und mit zahlreichen Schülern eine ganze Reihe meist sehr kurzer Arbeiten veröffentlicht, die z. T. wunderschöne Versuche und wichtige theoretische Überlegungen und Rechnungen enthielten. Wenn der Fachgenosse diese Ergebnisse für seine eigenen Zwecke, z. B. für die Vorlesung oder für eigene Forschungen verwenden wollte, mußte er in vielen Zeitschriften nachschlagen und war schließlich doch nicht sicher, eine der Arbeiten übersehen zu haben. Aber neben dieser äußerlichen Mühe blieb die noch wichtigere Frage unbeantwortet, was eigentlich der augenblickliche Stand der Ansichten des Verf. über diese Gegenstände sei, deren Bearbeitung sich auf einen Zeitraum von vielleicht 20 Jahren erstreckt. Man wird also schon aus diesen Gründen das vorliegende Buch Max Volmers besonders willkommen heißen.

Der Verf. weist in seinem Vorwort darauf hin, daß die Lehre von der Entstehung neuer Phasen beharrlich auf einem rein beschreibenden Stadium stehengeblieben sei, obschon außerordentlich zahlreiche Beobachtungen aus einem Zeitraum von über 200 Jahren vorliegen. Auch diese experimentellen Erfahrungen und empirischen Regeln seien inzwischen zum größten Teil vergessen worden und in die modernen Hand- und Lehrbücher sei von ihnen fast nichts übergegangen — „ein Zeugnis dafür, wie gering die Summe vieljähriger rein empirischer Forschung gewertet wird, der die Einfügung in das physikalisch-chemische Gesamtbild mangelt“. Daß nur solche Ergebnisse als zum physikalisch-chemischen Gesamtbild gehörig angesehen werden, die bereits theoretisch bzw. oft nur mathematisch formuliert worden sind, ist allerdings eine Eigentümlichkeit der meisten neueren Lehr- und Handbücher, und zwar, wie der Referent meint, mehr eine etwas kurzsichtige Angewohnheit als etwa das Resultat ernsthafter wissenschaftlicher Einstellung. Denn eine jede Naturwissenschaft setzt sich zu jeder Zeit zusammen aus Erkenntnissen von verschiedenem Entwicklungsgrad, und die Abtrennung und alleinige Würdigung nur der mathematisch bereits formulierten bedeutet durchaus nicht immer eine der Wichtigkeit entsprechende Auswahl. Das Ziel des Buches — oder vielleicht sagt man richtiger: dieser großen mono-

graphischen Original-Abhandlung mit zahlreichen noch nicht veröffentlichten Überlegungen und Rechnungen — ist eine einheitliche theoretische Behandlung dieser Prozesse und ihre Einfügung in das Gebäude der kinetischen Theorie. „Die einheitliche Entwicklung und Begründung der so aufgestellten Gesetze bildet das Ziel dieses Buches. Dagegen kann eine Übersicht über die Unzahl der einschlägigen experimentellen Beobachtungen nicht gegeben werden.“ Der Ref. kann zu letzterem Satze ein lebhaftes „schade!“ nicht unterdrücken.

Es ist bekanntlich nicht möglich, theoretische, speziell mathematische, Überlegungen kurz zu referieren, und so möge hier nur eine Übersicht der Hauptkapitel folgen: 1. Geschichtliche Übersicht. 2. Der Phasenübergang einzelner Moleküle. 3. Allgemeine Theorie der Überschreitung und Keimbildung (dieses Kapitel erachtet der Ref. als eins der wichtigsten des ganzen Buches). 4. Spezielle kinetische Behandlung charakteristischer Fälle und experimentelle Bestätigungen (z. B. Tröpfchen in Dämpfen, Tröpfchen um Gaszonen, Mischtröpfchen, Bläschen in Flüssigkeiten und die Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten, Kristallkeimbildung, Keimbildung an Grenzflächen usw.). 5. Art der neuen Phase. Der Grenzschriftforscher wie der Kolloidchemiker erkennt schon aus diesen Überschriften, wie nahe ihn die behandelten Probleme angehen und wie wichtig für ihn das eingehende Studium der Theorie dieser Effekte ist, die vom Verf. teilweise zum ersten Male gegeben wird.

Einige Einzelheiten seien hervorgehoben als Zeichen des besonderen Interesses, mit dem der Ref. das Buch studiert hat: Die Frage, ob eine Übersättigung bei der Entmischung flüssig-flüssiger Systeme möglich ist, hält der Verf. (S. 9) durch die Versuche von H. S. Davis über die Temperaturdifferenzen beim Erscheinen und Verschwinden der Trübung bei Nitrobenzol-Wasser und CS_2 -Wasser für erwiesen. Der Ref. hat daraufhin die Arbeit von Davis nochmals sorgfältig durchgelesen und ist zu der Meinung gekommen, daß eine nochmalige Überprüfung dieser Resultate mit genaueren Methoden, unter Prüfung der Reproduzierbarkeit usw., doch noch wünschenswert wäre. — Von großem Interesse ist besonders für den Kolloidchemiker die Stellungnahme des Verf. zu den bekannten, viel zitierten Überlegungen F. Habers über die Rolle von „Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit“ bei der Entstehung amorpher und kristalliner Niederschläge und natürlich auch bei der Entstehung von Solen. Bereits P. P. von Weimarn hat sich gegen die Zweckmäßigkeit dieser Haber'schen Überlegungen gewandt: Kolloid-Beih. 23, 400 (1927). Der Verf. des vorliegenden Buches sagt hierzu nach Beschreibung eines Versuches, in dem der Einfluß von Alkoholzusätzen auf die Teilchengröße entstehender Niederschläge nachgewiesen und unter anderem BaSO_4 -Sole durch Zusatz von 25 Proz. Propylalkohol zum wässrigen Reaktionsmedium hergestellt werden (S. 213): „An dem behandelten Beispiel läßt sich leicht die Inhaltlosigkeit der in der Einleitung erwähnten Deutung solcher Phänomene durch F. Haber einsehen. Danach kommt die Teilchengröße durch die Konkurrenz von Ordnungs- und Häufungsgeschwindigkeit der Molekel oder Ionen zustande. Nun ist innerhalb einer solchen Versuchsreihe [bei gleicher Ausgangskonzentration der Gemische aber Variation der Löslichkeit der Teilchen infolge von Alkoholzusatz; der Ref.] die Häufungsgeschwindigkeit — unverändert. Daher müßte man, um das Ergebnis zu deuten, an-

nehmen, daß die Alkoholzusätze die Ordnungsgeschwindigkeit — übrigens ein physikalisch undeutlicher Begriff — herabsetzen, was eine Annahme ad hoc darstellt.“ — Daß die Keimbildung in Grenzflächen begünstigt wird, ist bekannt und wird vom Verf. natürlich ausführlich behandelt. Sehr interessiert haben den Ref., der seit Jahren auf die besondere Rolle nicht nur von Phasengrenzflächen, sondern insbesondere auch von Phasengrenzkanten und -ecken hinzuweisen pflegt (vgl. z. B. Z. physik. Chem. Abt. A 158, 91, 1931) aber in diesem Zusammenhang folgende Sätze (S. 103): „An Schnittlinien zweier Grenzflächen und an Schnittpunkten solcher Linien herrschen wieder neue Verhältnisse, die eine Keimbildung weiter begünstigen können (J. W. Gibbs). Die Behandlung möge unterbleiben, da zur Zeit keine einschlägigen Beobachtungen vorliegen. Es ist aber durchaus möglich, daß solche Fälle einmal von Interesse werden.“ Es geht hieraus u. a. hervor, daß der unheimliche oder unvergleichliche Gibbs auch hier wieder einmal weit vorausgesehen hat.

Von ganz besonderem theoretischem Interesse sind natürlich die Ausführungen des Verfassers über die Vorgänge des Entstehens von Kristallen, also über Kristallkeime und Kristallwachstum. Diese Überlegungen knüpfen an die bekannten Arbeiten von Kossel, Stransky, Becker u. a., insbesondere aber auch an diejenigen des Verfassers selbst. Hier spielt der „zweidimensionale Kristallkeim“ die beherrschende Rolle, also, phänomenologisch gesehen, ein Stück monoionaren oder monomolekularen Kristallfilms oder Ionen-Netztes, entstanden „durch eine Folge von sukzessive wachsenden Bausteinen“, „ketten“. Von diesem thermodynamisch definierten „idealen Kristallkeim“ heißt es (S. 107): „Um ein Mißverständnis des Ausdruckes ‚idealer Keim‘ zu vermeiden, sei noch folgendes ausgeführt. Es ist durchaus nicht so, daß ein mit den erforderlichen feinen Mitteln ausgestatteter Beobachter diese Form wirklich feststellen würde. Im Gegenteil, sie existiert nur als Durchgangsstadium, welches die niedrigste freie Energieschwelle, die bei der Entstehung eines Kristalls aus einer anderen Phase mindestens zu überwinden ist, aufweist; der ideale Keim ist also das bequemste und daher von der Natur überwiegend benutzte Durchgangsstadium bei der Bildung einer kristallinen Phase“ (Sperrdruck vom Ref.). Darf der Referent hier fragen, ob es sich hier um einen Fall der sogenannten Stufenregel handelt, oder ob der letzte Satz nicht vielleicht heißen sollte: „Der ideale Keim ist also das bequemste und daher von dem Theoretiker überwiegend benutzte Durchgangsstadium usw.“? Diese Frage führt zu der so hochinteressanten weiteren, in welcher Weise die bekannten Unterschiede zwischen Real- und Ideal-kristallen auch in der kinetischen Theorie der Phasenbildung berücksichtigt werden. In höchst objektiver Weise führt der Verfasser (S. 115) gleich mehrere Arten von Gitterfehlern an. Der Verfasser sagt: „Jede dieser Fehlerarten — vielleicht gibt es noch weitere — kann für spezielle physikalische Eigenschaften die ausschlaggebende Rolle spielen. Die Entscheidung kann nur von Fall zu Fall getroffen werden.“ Dann heißt es aber weiter, und man hat fast den Eindruck eines nachträglichen Zusatzes: „Im Anschluß hieran sei noch erwähnt, daß die Idee einer gesetzmäßigen Überstruktur oder einer geordneten Fehlerfolge als Irrtum anzusehen ist. Die angeblichen theoretischen Beweise sind widerlegt

(Orovan). Auch das Experiment hat gegen diese Auffassung entschieden (Remminger).“ Hier kann der Referent dem Verfasser freilich nicht zustimmen. Die Frage nach einer unvermeidlichen, und wie der Verfasser selbst sagt, zuweilen ausschlaggebenden Überstruktur der Realkristalle ist wirklich nicht durch die zwei genannten Forscher, deren Arbeiten sich nur auf Spezialfälle beziehen, allgemein und eindeutig im negativen Sinne entschieden worden. Nicht nur die Phänomenologie solcher Überstrukturen und ihrer Konsequenzen häuft sich eigentlich Jahr für Jahr — Balarew spricht z. B. in seinem kürzlich erschienenen Buch über den dispersen Bau der festen Systeme von mindestens 60 verschiedenen experimentellen Gründen für das normale Auftreten solcher Überstrukturen —, sondern angefangen mit den Ausführungen M. von Laues gibt es ja auch eine ganze Reihe theoretischer Überlegungen, welche zur Annahme solcher Strukturen führen. Sicherlich wird die Theorie zunächst einmal versuchen, den idealen Fall zu erfassen. Das ist selbstverständlich und von prinzipieller Bedeutung. Auch die idealen experimentellen Bedingungen für das Auftreten streng zweidimensionaler Kristallkeime und gleichzeitig möglichst „idealer“ Kristalle — in erster Linie minimale Übersättigung — sind natürlich als Bedingungen für den ausgezeichneten experimentellen Fall besonders wichtig. Aber die Theorie sollte sich vielleicht auch schon vorbereiten, nicht nur den idealen, sondern auch die realen Fälle möglichst bald zu erfassen. Der Verfasser beschreibt die schönen Vergleiche von Marcelin, Kovarski u. a. über wachsende Kristallblättchen, die optisch erkennbar, also polymolekulares diskontinuierliches Wachstum zeigen; auf seine eigenen nicht minder wichtigen Beobachtungen gleicher Art verweist der Verf. bescheidenweise nur als Anmerkung. In wiederum sehr objektiver Darstellung sagt er dann (S. 118): „Solche polymolekulare Schichten sind mehrfach beobachtet worden. — Durch diese Beobachtungen kann die schichtenweise Anlagerung der Netzebenen als erwiesen gelten, wenn auch monomolekulare Schichten nicht immer erkannt werden konnten.“ Wäre es nicht noch schöner, wenn die Theorie möglichst bald erweitert werden könnte dahin, daß sie von vornherein polymolekulare, also drei- statt zweidimensionale Kristallkeime einführte, und damit nicht nur selbst allgemeiner würde, sondern gleichzeitig auch auf dem Wege der Erfassung der realen Verhältnisse einen großen Schritt vorwärts machen würde?

Voranstehende Ausführungen sollen nur als Beispiel gelten für die zahlreichen Belehrungen und Anregungen, die ein Kolloidechemiker aus dem Volmer'schen Buche entnehmen kann. Es handelt sich zusammenfassend um ein lange erwartetes, höchst inhaltsreiches Buch eines der originalsten Köpfe unter den heutigen physikalisch-chemischen Fachgenossen.

Wo. O.

The Principles of Electrochemistry. Von Duncan A. Mc Innes. 478 Seiten. (New York 1939, Reinhold Publishing Corporation.) Ohne Preisangabe.

Man sieht dem Buch des durch seine Präzisionsmessungen bekannten amerikanischen Autors mit großen Erwartungen entgegen. In der Tat bietet es dem deutschen Leser viel, denn es enthält vorzügliche Darstellungen von Meßmethoden, Meßergebnissen und Berechnungsweisen, z. T. auch der theoretischen Grundlagen derjenigen Gebiete, auf denen der Verf. selbst tätig war (Leitfähigkeiten, Überführungszahlen,

EMK-Werte, Aktivitäten, Dissoziationskonstanten, p_H -Werte usw.). Wertvoll ist das Buch ferner als Sammlung genauer Zahlenwerte. Im übrigen aber enttäuscht es dadurch, daß es seinem Titel nicht gerecht wird. Vergleicht man es mit Darstellungen der Elektrochemie ähnlichen Umfangs, die vor Jahrzehnten geschrieben wurden, so gewinnt man fast den Eindruck, als ob die seither erzielten Fortschritte dieser Wissenschaft im wesentlichen in einer Verbesserung der Meßmethodik und der Hinzufügung von Dezimalen zu Meßwerten bestünde. Die grundsätzlichen Erfolge, die zu verzeichnen sind, namentlich hinsichtlich der kinetischen Erfassung der elektrochemischen Erscheinungen, sind, mit Ausnahme der Debye-Hückel-Onsager'schen Theorie, kaum erwähnt. So fehlt eine Darstellung des Leitungsmechanismus fester Elektrolyte, des Zusammenhangs zwischen Ionengeschwindigkeit, Ionengröße und Lösungsmittelviskosität sowie des Mechanismus der Elektrodenvorgänge. Das Kapitel über Passivität und Überspannung ist sehr kurz und in keiner Weise zeitgemäß. Auch die Elektrokolloidchemie ist vergleichsweise allzu knapp behandelt. Gänzlich fehlt die Besprechung der Frage, wie ein Stoff überhaupt zum Elektrolyten wird (Säure-Basen-Theorie, „anomale Elektrolyte“, nivellierende und differenzierende Lösungsmittel usw.). Salzschmelzen sind nicht genannt. Die Welt der nicht-wässrigen Lösungen scheint sich fast auf Methyl- und Äthylalkohol zu beschränken. So verliert sich dieses Buch, das eine moderne Darstellung der Grundlagen der Elektrochemie zu sein beabsichtigt, obwohl es von einem erstklassigen Fachmann geschrieben und mit zahlreichen Vorzügen ausgestattet ist, in einem allzu einseitigen Spezialistentum, das für den Fortschritt der Wissenschaft nicht förderlich sein kann.

H. Ulich (Aachen).

Hauswirtschaftliche Briefe. Von F. F. Runge. Teil I, II, III. 496 Seiten mit einer Photographie des Verfassers und 16 Farbentafeln. (Berlin 1866, G. A. Koenig's Verlag.)

Eine etwas verspätete Anzeige scheint bei Runge erlaubt, mit dem (als dem Entdecker des Anilins) Nr. 21 der „Chemischen Fabrik“ beginnt, das der Geschichte der deutschen Farbenindustrie gewidmet ist. Das Buch ist allerdings noch vor der Synthese der ersten Anilinfarben geschrieben. Deshalb werden zum Färben von Ostereiern (III, 111) nur natürliche Farbstoffe genannt. Wieviel wußte er aber schon von der Gasadsorption auf Holzkohle! Eine solche Verdichtung der Gase ließe sich nach seiner Meinung (I, 99) auch durch Drucke von Millionen Pfunde nicht erzielen. Das ist natürlich längst überholt. Aber er weiß schon von einer Selektivität dieser Adsorption (I, 117). Er spricht von der Reinigung des Branntweins, des Zuckersafts usw. durch Kohle. Versucht auch, eine Adsorptionskohle aus Torf herzustellen (I, 125).

Er verbessert den Graphit als Schmiermittel, indem er eine H_2SO_4 -Behandlung vorhergehen läßt (I, 131). Da ist ferner die Rede von der Imprägnierung des Holzes der Eisenbahnschwellen und der Telegraphenstangen.

Zum Schluß (III, 153) erzählt Runge, wie er 1819 Goethe besuchte und ihm die ersten pharmakologischen Test-Versuche am Tier vorführte: die Wirkung des Atropins auf die Iris des Katzenauges.

Die Farbentafeln hatte Runge selber hergestellt. Es sind die viel bewunderten Kapillarbilder auf ungeleimtem Papier, wie er sie auch in seinem „Bildungs-

trieb der Stoffe“ gebracht hat. Es ist erstaunlich, wie wenig die Stoffe des einen Blatts auf das benachbarte andere im Laufe der Jahrzehnte eingewirkt haben. Sollte einmal eine (ins „Moderne“ übersetzte) Neuauflage erscheinen, so empfiehlt der Berichtersteller doch, solche Runge-Bilder mit einer Lösung von Chlorkautschuk in Toluol zu überziehen.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Anorganische Chemie. Von Dr. G. Max Ott. Für Studierende und zum Selbstunterricht. (Reinhardt's naturwiss. Komp., Bd. 5.) (München 1939, Verlag Ernst Reinhardt.) Preis kart. RM 2.75.

Organische Chemie. Von Dr. G. Max Ott. Für Studierende und zum Selbstunterricht. (Reinhardt's naturwiss. Komp., Bd. 6.) (München 1939, Verlag Ernst Reinhardt.) Preis kart. RM 2.50.

Der Aufbau der Bändchen in vier Abschnitten: Einen Grundriß, der den Stoff wie ein kleines Lehrbuch bringt, ein kurzes Repetitorium, gewissermaßen für den Tag vor der Prüfung, eine Sammlung von Prüfungsfragen, von denen die wichtigsten durch Fettdruck gekennzeichnet sind und ein ausführliches, übersichtliches Register ist sehr zweckmäßig, die Ausdrucksweise klar und einfach.

Charakteristisch ist die absolute Beschränkung auf das rein Stoffliche, sie geht so weit, daß beispielsweise beim Haber-Bosch-Verfahren weder angegeben noch gefragt wird, warum man unter Hochdruck arbeitet.

Die Stoffauswahl scheint mir in dem anorganischen Bändchen recht gut, dagegen im organischen weniger gelungen. Wenn z. B. unter „organische Laboratoriums-Synthesen“ außer der Grignard'schen und der Azetessig- bzw. Malonestersynthese nur die Wurtz-Fittig'sche und die Friedel-Crafts'sche (und letztere nur für Kohlenwasserstoffe, nicht auch für Ketone) angeführt sind, so ist das selbst für sehr bescheidene Ansprüche zu wenig. Die Strukturformeln sind zum Teil recht unübersichtlich gesetzt und nicht immer richtig (z. B. Terpene).

Trotz mancher Mängel werden die beiden Bändchen meinem Gefühl nach ihren Weg machen, denn wie schon gesagt, die Ausdrucksweise ist knapp, klar und einfach. Reihlen (Tübingen).

Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Von Dr. Ludwig Bergmann, a. o. Prof. f. Physik a. d. Univ. Breslau. 2. völlig überarbeitete und erweiterte Aufl. XII und 358 S., mit 225 Abb. (Berlin 1939, VDI-Verlag G. m. b. H.) Preis geb. RM 25.—.

Der große Anklang, den die erste Auflage des Buches (1937) gefunden hat, geht auch daraus hervor, daß bereits jetzt eine zweite Auflage vorliegt. Neu aufgenommen wurden ein Abschnitt über die Verwendung der Ultraschallwellen beim Fernsehen und über den Ultraschall in der Metallkunde. Der übrige Text ist auf den Stand der Gegenwart gebracht und ergänzt worden. Es ist zu hoffen, daß die Neubearbeitung die gleiche wohlwollende Aufnahme findet wie die vorhergehende Auflage.

H. A. Wannow (Leipzig).

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Dr. Wolfgang Langenbeck, o. Professor an der Universität Greifswald. XIV und 537 Seiten mit 5 Abbildungen im Text. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 15.—.

Bei der großen Auswahl an guten neuzeitlichen Lehrbüchern der organischen Chemie ist das Erschei-

nen eines neuen Lehrbuches nur dann gerechtfertigt, wenn dieses neue Anregungen bringt und der zu behandelnde Stoff unter neuartigen Gesichtspunkten dargestellt wird. Bezüglich der Anordnung des Stoffes sind in letzter Zeit verschiedentlich Versuche unternommen worden, von dem klassischen Einteilungsprinzip der organischen Chemie abzugehen. Die außerordentliche Fülle des Stoffes und die ungeheure Weiterentwicklung der organischen Chemie vor allem nach der biochemischen Richtung zwingen den Verf. eines Lehrbuches mittleren Umfanges zu sorgfältigster Auswahl und Abgrenzung des Stoffes, wobei von dem Grundgebäude der organischen Chemie Brücken nach den Errungenschaften der neuesten Forschungen zu schlagen sind. Ein Nachteil verschiedener sonst ausgezeichnete Lehrbücher der organischen Chemie liegt in der oft einseitigen Bevorzugung bestimmter Abschnitte auf Kosten anderer, vielleicht ebenso wichtiger Gebiete. So verständlich und naheliegend eine bevorzugte breitere Darstellung eines selbst experimentell bearbeiteten Gebietes sein mag, so muß ein objektiver Verfasser eines Lehrbuches doch bemüht sein, alle wichtigen Abschnitte mit gleicher Sorgfalt und Liebe darzustellen.

Das vorliegende Lehrbuch von Langenbeck bringt sowohl bezüglich der Anordnung wie der Behandlung und Darstellung des Stoffes mancherlei Neues. In der Einführung wird an Hand der wichtigsten Marksteine der geschichtlichen Entwicklung das Gebiet der organischen Chemie abgegrenzt und ihre Bedeutung gewürdigt. Dann folgt ein kurzer Überblick über Nachweis und Bestimmung der Elemente und die Grundprinzipien des Baues organischer Verbindungen. Zu begrüßen ist der anschließende Hinweis auf das Schrifttum der organischen Chemie und die Andeutung der Grundregeln für dessen Gebrauch. Der Hauptteil des Buches besteht aus zwei im Umfange etwa gleichgroßen Abschnitten. Der erste enthält getreu der klassischen Dreiteilung der organischen Chemie in aliphatische, aromatische und heterozyklische Verbindungen das Grundgebäude der organischen Chemie. Hier finden Anfänger und Fortgeschrittene sowie alle jenen, die organische Chemie nur als Nebenfach betreiben, alles Wissenswerte und Wichtige in klarer und übersichtlicher Weise zusammengestellt. Das Hauptgewicht der Darstellung liegt in der Bildungsweise und der Synthese der behandelten Verbindungen, von denen technisch wichtige und für unsere heutige Zeit bedeutungsvolle besonders hervorgehoben werden. Neuartig ist der zweite Hauptteil aufgebaut, der dem Fortgeschrittenen zur Vertiefung seines Verständnisses und seiner Kenntnisse dienen soll und ihn mit den neuesten Errungenschaften der organischen Chemie bekannt macht. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Naturstoffe nach wissenschaftlichen und technischen Gesichtspunkten behandelt. In sechs Unterabteilungen werden Kohlehydrate, Eiweißstoffe, Isopren-Abkömmlinge, Farbstoffe, Alkaloide und andere stickstoffhaltige Naturstoffe und schließlich die Katalyse in der organischen Chemie behandelt. Sehr originell und neuartig ist der Abschnitt über die Isoprenabkömmlinge, der zahlreiche Naturstoffe wie Terpene, Kampfer und Kautschuk, Phytol und Karotinoide, die Sterine mit den Gallensäuren, Vitamin D und Sexualhormone umfaßt und nach einem gemeinsamen Aufbauprinzip aus Isoprenbausteinen behandelt. Diese Darstellungsweise dieser komplizierten Verbindungen kommt dem Gedächtnis vorteilhaft zu Hilfe und ist auch

pädagogisch außerordentlich wertvoll. In dem Abschnitt über Alkaloide verdienen die von der üblichen Darstellung abweichenden Formelbilder der Tropin- und Morphinabkömmlinge hervorgehoben zu werden, die den Zusammenhang mit den heterozyklischen Stammkernen viel besser verdeutlichen als die sonst verwendeten Formeln.

Gekrönt wird das Werk mit dem letzten Abschnitt über die Katalyse in der organischen Chemie. Dieses Gebiet der unbegrenzten Möglichkeiten, dem seit jeher im Haushalte der Natur und seit einer Spanne von Jahren nun auch in unserer modernen Groß-

industrie eine kaum zu erfassende Bedeutung zukommt, ist bisher meist zu nebensächlich behandelt worden. Es ist daher zu begrüßen, daß im „Zeitalter der Katalyse“ unsere Studierenden schon frühzeitig mit diesem für die gesamte chemische Wissenschaft so bedeutungsvollen Gebiet vertraut gemacht werden.

Zusammenfassend muß mit Befriedigung festgestellt werden, daß das vorliegende Lehrbuch einen reichhaltigen Einblick in alle wichtigen Zweige der organischen Chemie gibt und aufs wärmste empfohlen zu werden verdient. Max Boëtius (Dresden).

Patent-Teil.

Künstliche poröse Metallkörper.

Von Dozent Dipl.-Ing. Dr. techn. Willi Machu (Wien).

(Eingegangen am 18. Juli 1939)

Die meisten Metallkörper entstehen aus dem schmelzflüssigen Zustand durch Gießen mit meist daran anschließender Formgebung durch mechanische Bearbeitung. Diese Gußkörper weisen eine innige Verbindung der einzelnen Metallkristalle auf, deren Zusammenhang nur beim Vorliegen von Herstellungsfehlern gestört ist.

In neuerer Zeit gewinnt nun auch ein Verfahren zur Herstellung von Metallkörpern immer größere Bedeutung, bei welchem die Metallgegenstände nicht durch Schmelzen, sondern durch Zusammenpressen oder Sintern von Metallpulvern, Metallpulvergemischen oder Mischungen von metallischen und nicht-metallischen Stoffen, meist in einer geeigneten Matrize, geformt werden. Die Wärmebehandlung wird bei dieser Formgebung nur bei solchen Temperaturen vorgenommen, bei denen ein Schmelzen des Metalles höchstens nur teilweise erfolgt. Dieses Formgebungsverfahren für Metallpulver wird nach F. Skaupy¹⁾ „Metallkeramik“ genannt.

Das metallkeramische Verfahren hat auf vielen Gebieten der Technik gegenüber dem Schmelzverfahren eine ganze Reihe von Vorteilen aufzuweisen. So ist z. B. die Herstellung von Schneidwerkzeugen aus Hartkarbiden wegen des hohen Schmelzpunktes der Metallkarbide von Wolfram, Niob, Tantal usw. durch Schmelzen oder Gießen mit den größten technischen Schwierigkeiten verbunden²⁾.

Die sogenannten öllosen Lager, die hinreichend porös sein müssen, um das für die Selbstschmierung erforderliche Öl aufnehmen zu können, werden gleichfalls meist durch Sinterung von Metallpulvern hergestellt. Weitere Anwendungsgebiete des metallkeramischen Verfahrens sind die Herstellung von porösen Platten für Edisonakkumulatoren, für Elektroden, Metalldiaphragmen, Metallfilter, die Erzeugung von Metallgegenständen, deren metallische Bestandteile sich nicht mischen oder legieren usw.

Poröse Metallkörper lassen sich aber auch auf anderem Wege als durch Sintern von Metallpulvern

oder Metallpulvergemischen herstellen. So pflegt man z. B. poröse, als Katalysatoren geeignete Metalle durch Ausschmelzen oder Herauslösen unerwünschter Komponenten aus Legierungen zu erzeugen.

Wegen der großen technischen Bedeutung der Verfahren zur Herstellung künstlicher poröser Metallkörper soll im Nachstehenden eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Patentliteratur gegeben werden. Diese erstreckt sich auf die deutschen, österreichischen, schweizerischen, britischen, französischen und amerikanischen Patentschriften. Die Besprechung wurde in chronologischer Reihenfolge vorgenommen.

Deutsche Patentschriften.

Das DRP. 356716 von A. Guéret (1922) bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Legierungen und Agglomerierungen aus pulverförmigen Metallen, insbesondere zur Herstellung von Lagerschalen, Stopfbüchsen und Lagerbüchsen. Die Erfindung besteht in der gleichzeitigen Anwendung einer Heizeinrichtung und eines außerordentlich hohen Druckes, die durch ihre Vereinigung imstande sind, das Pulvergemisch aus den Rohmetallen und den Legierungen in den halbflüssigen Zustand überzuführen. Gleichzeitig wird das Gemisch einer starken Vibrationswirkung unterworfen.

Von A. Müller wurde im DRP. 363 128 (1923) zur Herstellung einer Metallmasse für Platten, Kunst- und Gebrauchsgegenstände u. dgl. ein Verfahren vorgeschlagen, das darin besteht, daß aus feinen Metallteilchen verschiedener Beschaffenheit und Schmelzpunkt mit trockenen Lötmitteln, wie Kolophonium und Salmiak, ein inniges Gemisch hergestellt und die Teile dieses Gemisches unter Formgebung durch Schmelzen einzelner Teile des Gemisches miteinander verbunden werden. Das Pulver selbst kann auch in eine Form eingebracht und in dieser durch Erhitzen der Form oder durch Hindurchleiten des elektrischen Stromes unter Verbindung der einzelnen Metallteilchen geformt werden.

Zur Herstellung äußerst fein verteilter Metallegierungen oder Metalle geht man nach E. Reinan (DRP. 377471, 1923) derart vor, daß man Fasermaterial wie Baumwolle, Zellulose und Wolle oder Gewebe aus diesen färbaren Fasern mit Metallverbindungen echt färbt, wonach die Fasern ausgewaschen und

¹⁾ F. Skaupy, Metallkeramik (Berlin 1930).

²⁾ Wegen der Fülle des Literaturmaterials wird im vorliegenden Aufsatz nur die Herstellung poröser Metalle mit Ausnahme der Hartmetalle und Hartmetalllegierungen behandelt. Diese werden in einer gesonderten Abhandlung besprochen werden.

erforderlichenfalls im reduzierenden Mittel zerstört werden.

Das Verfahren von A. Uhlmann (DRP. 405880, 1925) zur Herstellung von Metallgegenständen aus Metallpulvern oder Metallpulvergemischen, die auch mit nichtmetallischen Stoffen durchsetzt sein können, besteht darin, daß das Metallpulver u. dgl. durch Wirbelstrom zusammengefrittet wird. Die das Frittgut zusammensetzenden Körper sind hinsichtlich der chemischen Eigenschaften, der Größe, Form und bezüglich des spezifischen Leitwiderstandes der einzelnen Teilchen so bemessen, daß auftretende Erwärmungen in beliebiger Art örtlich begrenzt werden können. Durch geeignete Körnung können Filtermassen erhalten werden.

Im DRP. 432063 der General Motors Research Corp. (1926) ist die Herstellung von Lagern oder sonstigen porösen Metallteilen beschrieben, wobei eine Mischung von Metallpulvern in fein verteiltem Zustande mit einem verflüchtigen, fein verteilten organischen Stoff, wie z. B. Salizylsäure, erzeugt wird. Diese Mischung wird dann in die gewünschte Form gepreßt und auf eine genügende Temperatur erhitzt, um den verflüchtigen Stoff auszutreiben und ein Legieren der Metalle zu veranlassen. Beispielsweise wird eine Mischung von fein verteiltem Kupfer, Zinn und Salizylsäure in die gewünschte Form bei einem Druck von etwa 560 kg pro cm² gepreßt und der erzielte Formkörper auf etwa 675°C in einer nicht oxydierenden Atmosphäre erhitzt.

Gemäß einem Verfahren der Deutschen Patentschrift 442374 (Brit. P. 210063, 1925) der General Motors Research Corp. ist ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus porösen Legierungen beschrieben, das darin besteht, daß die Mischung der Legierungsbestandteile in Gegenwart eines flüchtigen Flußmittels wie Ammonchlorid auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt wird. Beispielsweise erhitzt man 90 Teile Cu, 10 Teile Zn mit 6 Teilen Graphit oder Salizylsäure und 0,53 Teilen Ammonchlorid nach dem Pressen zu einer Form auf etwa 730°.

Poröse Lager können auch nach einem weiteren Verfahren derselben Firma (DRP. 443374, 1927) in der Weise hergestellt werden, daß man zwei oder mehrere Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkt mindestens eines dieser Metalle liegenden Temperatur legiert, indem man eine Mischung der fein verteilten Metalle auf eine geeignete Temperatur erhitzt und die durch die Formpressung der Mischung bedingte Porosität aufrecht erhält, indem man der Mischung stützend wirkende Füllstoffe einverleibt, welche noch zusätzliche Funktionen außer der inneren Stützung des Körpers entwickeln. Als Zusatzstoffe zu den fein verteilten legierbaren Metallen wie Kupfer und Zinn können etwa Karbonate, Hydroxyde oder Hydrate, vorzugsweise Magnesiumkarbonat verwendet werden, die sich bei hohen Temperaturen zersetzen. Der Rückstand dieser Verbindungen dient dann als tragende Füllung für den porösen Lagerkörper.

Poröse bleihaltige Metallkörper können nach dem DRP. 524032 der General Motors Research Corp. (1931) z. B. aus Kupfer und Blei in der Weise hergestellt werden, daß sie zusammen mit Graphit und Phosphorzinn als Desoxydationsmittel für vorhandene Metalloxyde in Formen gepreßt und gesintert werden.

Poröse Metalle oder Metalloxyde für Katalysatoren stellt die Firma I. G. Farbenindustrie A.-G. in der Weise her (DRP. 558751, 1932, USAP. 1919730), daß diese Stoffe mit Hilfe schaubildenden

Mittel zu einem Schaum verarbeitet und dieser getrocknet wird. Die porösen Metalle werden durch Reduktion aus reduzierbaren Verbindungen erhalten.

Das DRP. 571212 von E. G. T. Gustafsson (1933) betrifft die Herstellung von Metallen in Form von Schwamm, z. B. Eisenschwamm, Kobaltschwamm, Nickelschwamm, Chromschwamm und Chromeisenschwamm mittels eines reduzierenden Gases im Gegenstrom zum Erz, wobei das Gas, ehe es mit der Beschickung im Reduktionsofen in Berührung gebracht wird, mit fein verteilter Kohle oder anderen staubförmigem kohlenstoffhaltigem Material, wie z. B. Holzkohle, Torfkohle, Halbkoks, Steinkohle, Koks oder Anthrazit in solcher Menge versetzt wird, daß die Reduktion des Erzes während der letzten kritischen Stufe, wenn eine Wiederoxydation des ausreduzierten Metalles durch die oxydierenden Bestandteile des reduzierenden Gases zu befürchten wäre, in Gegenwart des Kohlenstoffs vor sich geht.

Gemäß einem Vorschlag der Firma Schunk & Ebe (DRP. 624978, 1936) werden poröse Lagermetalle durch Glühen eines aus Cu, Zn und C bestehenden Formlings in der Weise hergestellt, daß der Formling aus 6—10 Proz. des leicht schmelzenden Zusatzstoffes (Zn oder Pb), 6—12 Proz. eines Metalles aus der Eisengruppe des periodischen Systems (Ni oder Fe), 2—6 Proz. C und im übrigen aus Cu zusammengesetzt ist und bei einer zwischen der Sinterungs- und Schmelztemperatur liegenden Temperatur geglüht wird. Der Masse kann auch zur Verhinderung der Schwindung etwa 0,5 Proz. Al-Pulver oder zur Erhöhung der Porosität ein Stoff zugesetzt werden, der beim Glühen verkott, wie z. B. Holzmehl.

Gesinterte Metallegierungen stellt die Firma Vereinigte Edelstahl A. G. (DRP. 635644, Österr. P. 138748, Brit. P. 452499, Franz. P. 781642, 1936) aus praktisch reinen, pulverförmigen Ausgangsstoffen in der Weise her, daß der daraus gewonnene Festkörper einer wiederholten thermischen Wechselbehandlung, und zwar Sinterung im Vakuum in reduzierender Atmosphäre unterworfen und zwischen den einzelnen Wärmebehandlungsstufen bis zur Erreichung praktischer Porenfreiheit einer mechanischen Bearbeitung unterzogen wird. Die Wiederholung der thermischen und anschließend mechanischen Behandlung wird so oft durchgeführt, bis das Fertigprodukt bei 300facher Vergrößerung praktisch keine Poren aufweist.

Osterreichische Patentschriften.

Das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Metallen, insbesondere Cu, Fe mit anderen Metallen der Fe-Gruppe der Gebr. Siemens & Co (Österr. P. 108103, 1927) besteht darin, daß mittels an sich bekannter Fällungsarten das Metall in reinem oder oxydischem Zustande in allerfeinster Verteilung ausgefällt, ausgewaschen und hierauf vor dem Verformen einem Reduktionsprozeß unterworfen wird. Die Reduktionstemperatur liegt zwischen 600° und 750°. Die Reduktion erfolgt im Wasserstoffstrom. Die so erhaltene plastische Cu-Masse kann zur ständigen Ausfüllung eines Hohlraumes, wobei sie als Befestigungsmittel für die den Hohlraum bildenden Teile untereinander oder mit vorher in den Hohlraum eingeführten Körpern dient, z. B. zur Befestigung der Stromzuführung an Dynamobürsten, verwendet werden.

Von F. Sigmund (Österr. P. 113314, 1929) wird zur Herstellung poröser Metallkörper aus Metallpulvern oder Metallen von einer mit Rücksicht auf Poren-

zahl und Porengröße zweckmäßig gewählten Korngröße empfohlen, die Metallpulver oder Metalle unter Ausschuß des Zutrittes von Sauerstoff in inerte oder reduzierender Atmosphäre mit oder ohne Anwendung von Druck bei solchen Temperaturen zu erhitzen, daß die einzelnen Teilchen unter Vermeidung einer flüssigen Phase, also ohne vollständiges Schmelzen sich zu einem porösen Gebilde verbinden. Die Erhitzung kann im Vakuum oder unter intermittierendem Druck erfolgen. An Stelle des gekörnten Materials oder Pulvers kann auch ein Metallgerippe als Ausgangsprodukt verwendet werden.

Nach dem Verfahren von P. Schwarzkopf im Österr. P. 138748 (1934) werden gesinterte Metalllegierungen durch Pressen und Sintern von praktisch chemisch reinen pulverförmigen Ausgangsstoffen hergestellt. Die Preßkörper werden wiederholt im Vakuum bzw. in reduzierender Atmosphäre thermisch behandelt, vorzugsweise gesintert und zwischen den einzelnen thermischen Teilphasen mechanisch bis zur Erreichung einer praktischen Porenfreiheit bearbeitet.

Im Österr. P. 140975 (Schweiz. P. 175725, USAP. 2030229, 1935) ist ein Verfahren zur Herstellung eines zusammengesetzten Werkstoffes oder Formkörpers beschrieben, der mindestens aus zwei, in duktilem Zustand bereitgestellten Metallen, wie zerkleinertem Molybdän, W oder Tantal (Metalle der ersten Gruppe) oder einem Gemisch von diesen und Silber, Gold, Al, Cu, Pt, Sn, Zn (Metalle der zweiten Gruppe) besteht, denen gegebenenfalls V, Zr, Ti, Co, Cr, Fe, Ni (Metalle der dritten Gruppe) zugesetzt sein kann. Das Mo, W oder Ta wird durch Schmelzen oder Hochsintern verfestigt und gegebenenfalls darauf folgend mechanisch durchgearbeitet, sodann zerkleinert und mit einem oder mehreren der anderen Metalle vergossen.

Schweizer Patentschriften.

Gemäß einem Vorschlage von F. Hauptmeyer³⁾ im Schweiz. P. 143325 (1931) soll ein Erzeugnis, das aus einem Gemenge eines gepulverten, gegen chemische Agentien neutralen Metalles bzw. einer entsprechenden Metalllegierung und eines die Teile zusammenkittenden Bindemittels besteht, mindestens 20 Proz. Chrom-Nickelstahl und als Bindemittel Zemente, Lacke, Schwefel, Teer Asphalt, Kautschuk, Wasserglaspräparate, Harze u. dgl. enthalten.

In dem Schweiz. P. 192769 von E. Kraner (1937) ist ein selbst schmierender Lagerkörper beschrieben, der mindestens teilweise aus Schmiedeeisenteilen besteht. Man mischt Schmiedeeisenpulver und Kupferpulver und versieht dann das Gemisch mit einem Zinnüberzug. Das verzinnnte Gemisch wird dann mit einem Druck von 800 bis 1000 kg/cm² in einen Formling gepreßt, dieser bei 750—900° zusammengesintert, bis die Weite der Poren 0,1—0,5 mm beträgt.

Britische Patentschriften.

Gemäß dem Verfahren der Brit. P. Nr. 25702 A. D. 1911 von H. I. Hannover werden poröse Metalle durch Erhitzen einer Legierung auf eine solche Temperatur erhalten, bei welcher die leichter schmelzbaren Teile, insbesondere eutektische Legierungen, bereits schmelzen, worauf die nunmehr verflüssigten Anteile von dem festen Rückstand mechanisch z. B.

durch Blasen, Pressen, Zentrifugieren, Stöße u. dgl. entfernt werden.

In dem Brit. P. 194355 von Kwanzi Katsumori (1923) ist ein Verfahren zur Herstellung von porösen Metallkörpern durch Aussaigern der leichter schmelzbaren eutektischen Legierung und mechanischer Entfernung der geschmolzenen Teilchen durch Zentrifugalkraft beschrieben, wobei die verwendete Legierung aus Nickel und Magnesium und eventuell Co besteht. Man erhält poröse Metalle, die besonders für Elektroden geeignet sind.

Nach der Brit. P. 214580 (1935) der General Motors Research Corp. werden poröse Lagermetalle durch Erhitzen von fein verteilten legierbaren Metallen wie z. B. Cu und Zn und einem fein verteilten, nicht legierbaren Material, das sich bei hoher Temperatur zersetzt und ein Füllmittel für das Lagermetall ergibt, wie Magnesiumkarbonat oder Salizylsäure, nach dem Pressen hergestellt.

Im Brit. P. 282112 (1929) der I. G. Farbenindustrie A. G. ist ein Herstellungsverfahren für feinsporöse Metalle geoffenbart, indem eine homogene Legierung mit einem Lösungsmittel behandelt wird, das nur den einen Legierungsbestandteil aus der Legierung herauslösen kann. Beispielsweise wird ein Messing mit 37—38 Proz. Zn 20 Stunden mit der etwa dreifachen Menge von Atznatron auf 400° erhitzt.

Poröse Metallkörper können nach einem Verfahren von A. E. White (Brit. P. 284532, 1928) in der Weise hergestellt werden, daß eine Mischung von fein verteilten Stoffen einschließlich Metallen, die sich nicht oder nur teilweise legieren, mit einem Desoxydationsmittel erhitzt werden. Beispielsweise erhitzt man eine Mischung von 90 Teilen Cu, 8 Teilen Zn, 10 Teilen Pb, 2 Teilen Phosphorzinn, 6 Teilen Graphit und 2—4 Teilen Salizylsäure, die unter einem Druck von ungefähr 75000 Pfund pro Quadratzoll zu Formlingen verpreßt wurden in neutraler Atmosphäre ungefähr 3 Stunden auf eine unterhalb des Schmelzpunktes liegende Temperatur.

Nach einem Vorschlage im Brit. P. 317400 (1931) von H. H. Stout wird eine feste Masse von praktisch reinem Kupfer aus kleineren Kupferteilchen dadurch erhalten, daß man zuerst aus den Kupferteilchen die Verunreinigungen durch Behandlung mit geeigneten Gasen oder Dämpfen, wie z. B. Wasserstoff oder Blaugas, unterhalb des Schmelzpunktes des Kupfers behandelt. Hierauf werden die Kupferteilchen in einer indifferenten Atmosphäre Hitze und Druck unterworfen, wodurch die Teilchen zusammenkitten.

Geformte Gegenstände aus Metallpulvern durch Sintern erhält man nach dem Vorschlage der I. G. Farbenindustrie A. G. gemäß dem Brit. P. 354562 (1931), wenn man die zu sinternde Masse so anordnet, daß die Richtung im geformten Gegenstand, in welchem die Schrumpfung während der Sinterung am größten ist, ungefähr senkrecht ist.

In der Brit. P. 364546 (1932) von C. H. Sherwood ist ein Verfahren zur Herstellung poröser Metallkörper beschrieben, das darin besteht, daß in einem Bad von geschmolzenen Metallsalzen von reduzierendem oder nicht oxydierendem Charakter wie Natriumcyanid ein Briкет, das aus einer innigen Mischung von gepulvertem Metall wie gepulvertem Cu und gepulvertem Sn und einem flüchtigen Schmiermittel wie Öl besteht, auf Sinterungstemperatur erhitzt wird.

Nach dem Brit. P. 365068 (1932) von Ch. F. Sherwood (USAP. 1873223, 1932) werden poröse

³⁾ Schweizerische Patentschriften.

Metalle aus Briketten von gepulverten Metallen in der Weise hergestellt, daß man die Briketts in einer reduzierenden oder indifferenten Gasatmosphäre durch Hindurchschicken eines elektrischen Stromes sintert. Die Mischung der Metallpulver erfolgt unter Zuhilfenahme eines verflüchtigen Schmiermittels, wie z. B. von Stearinsäure.

Das Verfahren zur Herstellung eines porösen Körpers aus feinen Metallteilchen nach dem Brit. P. 377640 (1932) der Copper Deoxydation Corp. besteht darin, daß die Metallteilchen vorerst von Verunreinigungen durch Beizen befreit werden, worauf sie in einem Ofen in einer indifferenten Atmosphäre bis zum Rekristallisationspunkt und Schmelzpunkt der Teilchen erhitzt werden. In diesem Zustande werden sie zu einer zusammenhängenden Masse mit einheitlichen Kristallformen zusammengepreßt. Der Metallkörper besteht zur Gänze aus Sn, Zn, Al, Cu, Messing oder Bronze.

Im Brit. P. 386499 (1933) (USAP. 1986197) der Harshaw Chemical Co. sollen Bronzelager mit bestimmter Porosität in der Weise hergestellt werden, daß pulverförmige Metallteilchen mit einem anderen Metall auf galvanischem Wege überzogen und dann die überzogenen Teilchen in Abwesenheit von anderem nicht metallischem Material zusammengepreßt und erhitzt werden. Das pulverförmige Metall besteht aus Cu, das elektrolytisch niedergeschlagene aus Sn.

Das im Brit. P. 391155 (1933) von Ch. F. Sherwood vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung eines porösen Körpers besteht im Sintern eines Briketts, das aus einer innigen Mischung von gepulvertem Eisenschwamm und einem flüchtigen Bindemittel, wie 2—5 Proz. Stearinsäure, besteht, durch elektrische Erhitzung in einer reduzierenden oder inerten Gasatmosphäre. Nach dem Sintern wird das Brikett durch Eintauchen in ein Ölbad mit Öl getränkt.

Nach dem Brit. P. 405983 (1934) von A. Uhlmann werden Maschinenteile, Werkzeuge oder Platten aus Metallpulvern oder Metallpulvergemischen, die auch nicht metallisch leitende Substanzen enthalten können, durch Einwirkung eines magnetischen Hochfrequenzfeldes nach dem Pressen in geeigneter Form in einer Gasatmosphäre hergestellt. Die Gasatmosphäre enthält Ölgase, Oldämpfe, Kohlenmonoxyd oder Methan oder deren Mischungen.

Den Gegenstand des Brit. P. 423582 (USAP. 1974173, 1935) der Manganese Bronze & Brass Co. Ltd. bildet ein Verfahren zur Herstellung von porösen Lagermetallen, nach welchem Fe und ein Metall mit niedrigerem Schmelzpunkt als Fe und eine geringe Menge eines flüchtigen Schmiermittels gemischt, die Mischung brikettiert und das Brikett in einer reduzierenden oder nicht oxydierenden Atmosphäre gesintert wird. Die Mischung hat beispielsweise folgende Zusammensetzung: 88,5 Proz. Eisenschwamm, 10 Proz. Cu, 1,5 Proz. Graphit und 1,5 Proz. Schmiermittel, wie z. B. Petroleumöl oder Stearinsäure.

Gemäß dem Verfahren des Brit. P. 441177 (1936) der Hardy Metallurgical Co. werden metallische Gegenstände aus Metallpulvern, die aus einer Flüssigkeit abgeschieden wurden, in der Weise weiter verarbeitet, daß diese Pulver noch in feuchtem Zustande verpreßt werden, um eine zusammenhängende Masse zu ergeben, welche dann gesintert wird. Das Verfahren bezieht sich insbesondere auf die Herstellung von Gegenständen aus elektrolytisch hergestellten Metallpulvern, wie Cu, Fe, Zn oder deren Mischungen.

Im Brit. P. 449521 (1936) der Robert Bosch A. G. ist ein Verfahren zur Herstellung eines selbstschmierenden Lagers beschrieben, das darin besteht, daß die härtenden Bestandteile in Form von fein verteilten Vorlegierungen zusammengepreßt und bei einer Temperatur, die unterhalb des Schmelzpunktes dieser Vorlegierungen liegt, gesintert werden. Beispielsweise werden Sn—Sb- oder Sn—Cu-Legierungen 1 bis 2 Stunden bei 600° C gesintert.

Das Brit. P. 459336 (1936) der Hardy Metallurgical Co. betrifft die Herstellung von Metallkörpern aus zwei oder mehreren pulverförmigen Metallen und besteht darin, daß man Metallpulverteilchen, die Einschlüsse von Metallen von verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt und Überzüge von einem Metall mit höherem Schmelzpunkt besitzen, welche sich nicht leicht mit dem Metall der Einschlüsse in allen Verhältnissen legieren, zusammenpreßt und zur Bildung einer zusammenhängenden Masse erhitzt. Die Erhitzungstemperatur soll zwischen den Schmelzpunkten der Einschlüsse und Überzugsmetalle liegen.

Im Brit. P. 463775 (1937) der Hardy Metallurgical Co. ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallgegenständen beschrieben, das darin besteht, daß eine Masse von plattiertem Metallpulver, das Kerne eines Metalles von verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt und Überzüge eines Metalles von höherem Schmelzpunkt, welches sich nicht leicht in allen Verhältnissen mit den Metallen der Kerne legiert, aufweist, zu einer zusammenhängenden Masse geformt werden. Diese Masse wird an einem Metallschaft befestigt, indem sie unter Druck auf eine Temperatur, die zwischen den Schmelzpunkten der Einschlüsse der Metallpulver und der Überzüge liegt, erhitzt wird, bis eine Schweißung zwischen der zusammenhängenden Masse und dem Metalluntergrund entsteht. Das plattierte Metallpulver besteht z. B. aus Blei und Bleilegierungen mit Überzügen von Cu oder Cu-Legierungen.

Im Brit. P. 464727 (1937) der Hevaloid A. G. (Franz. P. 801270, 1937) ist ein poröser Metallkörper beschrieben, der aus schmalen, länglichen oder fadenähnlichen, nicht orientierten Metallteilchen, die miteinander verwickelt sind, besteht. Die länglichen Teilchen sind entweder nur durch sich selbst oder durch eine Zwischenlage eines Metalles oder einer Legierung von niedrigerem Schmelzpunkt miteinander verbunden. Bei der Herstellung werden in eine Presse die länglichen Metallteilchen, wie z. B. Drahtstückchen mit dem pulverförmigen Bindemittel zu Formkörpern verpreßt und diese dann auf Sinterungstemperatur erhitzt.

Nach einem Vorschlage der Akkumulatoren Fabrik A. G. im Brit. P. 468518 (1937) werden poröse Metallkörper durch Pressen dieser Körper aus plastischen Massen, die praktisch frei von Poren sind, hergestellt. Diese Masse wurde durch Mahlen und Kneten von pulverförmigen Metallverbindungen, insbesondere Oxyden, die man mit geeigneten Zusätzen, um die Masse plastisch zu machen, wie z. B. Ölen, insbesondere Paraffinöl, Fetten, Fettsäuren, mehrwertigen Alkoholen, anorganischen Lösungen, wie Alkalilaugen und Lösungen von Wasserglas oder Teerdestillaten, versehen hat, hergestellt. Diese gepreßte Masse wird gesintert, zu Metall reduziert und die nichtmetallischen Bestandteile ausgetrieben, so daß Poren gebildet werden. Um Ribbildungen in dem plastischen Material zu vermeiden, werden hoch absorptionsfähige Materialien wie Holzkohle zugegeben, welche gewisse

Gase, die sich während des Erhitzens sehr schnell aus dem Material entfernen würden, absorbieren, so daß diese Gase während der Erhitzung nur allmählich abgegeben werden.

Französische Patentschriften.

Das Franz. P. 349459 von L. Boudreaux (1905) betrifft die Vereinigung von metallischen Pulvern zu porösen oder schwammförmigen Blöcken mit Hilfe eines energischen Druckes. Die Metallpulver werden durch Kondensation von Zinkdämpfen oder durch Reduktion von Kupferoxyd mit Kohle erhalten. Die porösen Metallkörper dienen zur Herstellung von Lagern u. dgl.

Eine Mischung von kugelförmigen Metalloxyden und viskosen mehrwertigen Alkoholen, Teerdestillaten u. dgl. wird in Gegenwart eines Reduktionsmittels so lange und so hoch erhitzt, daß die metallischen Verbindungen zu Metall reduziert und die Metallteilchen zusammengefrüht werden. Die flüchtigen Bestandteile verdampfen und bilden auf diese Weise Poren. Die fertigen Körper dienen zur Herstellung von Akkumulatorenplatten oder als Katalysatoren (Franz. P. 801060, 1936, der Akkumulatorenfabrik A. G.).

Das Franz. P. 801270 der Hevaloid A. G. (1936) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen Metallkörpern, das darin besteht, daß fadenförmige metallische Elemente in einer Presse zusammengepreßt und unter Einwirkung von Hochfrequenzströmen bis zur Verkittung der fadenförmigen Metallteilchen erhitzt werden. Den fadenförmigen Metallkörpern kann auch vor ihrer Einführung in die Presse ein leichter schmelzendes Hilfsmetall eventuell gemeinsam mit einem Agglomerierungsmittel wie Alkohol einverleibt werden. Die Erhitzung erfolgt dann auf eine solche Temperatur, bei der wohl das leichter schmelzende Hilfsmetall, nicht aber das Grundmetall schmilzt.

Nach einer weiteren Ausgestaltung dieses Verfahrens im Franz. Zusatz-P. erfolgt die Erhitzung der zusammengepreßten Masse nach dem Herausnehmen aus der Presse. Diese Herausnahme erfolgt oberhalb des Schmelzpunktes des Hilfsmetall. Der Mischung von fadenförmigen Metallelementen und pulverförmigem Hilfsmetall kann auch ein Flußmittel wie Borax zugesetzt werden.

Amerikanische Patentschriften.

Im USAP. 986519 von Ch. E. Swett (1911) ist ein Verfahren zur Behandlung einer porösen oder schwammigen Metallmasse beschrieben, um dieselbe dichter zu machen. Das Verfahren besteht darin, daß man die Poren dieser Masse mit einer reduzierbaren Metallverbindung im flüssigen Zustande füllt und hernach diese Metallverbindung in den Poren zu Metall reduziert. Diese Maßnahme kann öfters wiederholt werden.

In dem USAP. 1761028 von A. M. Williams (1930) ist eine Vorrichtung zur Hitzebehandlung eines aus 90 Teilen Kupfer, 10 Teilen Zinn, 6 Teilen Graphit, 2 Teilen Salizylsäure und 0,5 Teilen Ammonchlorid bestehenden Gemisches beschrieben, die in poröse Metallgegenstände wie Lager übergeführt werden soll. Die gepreßten Gegenstände werden in einer nicht oxydierenden Atmosphäre von CO_2 und CO in einem Oberflächenverbrennungsapparat erhitzt und nachher stufenweise in einer Kühlkammer, die mit diesem Ofen in Verbindung steht, gekühlt.

Nach einem Vorschlage von A. M. Williams und A. L. Boegehold ist im USAP. 1766865 (1930) ein hohler Stahlzylinder beschrieben, der in seinem Inneren eine gleichförmig verteilte Schicht einer porösen Legierung aufweist. Dieser Körper dient als Lagerelement und wird in der Weise hergestellt, daß die Stahlunterlage verzinkt, gepulvertes Metall aufgetragen und unter starkem Druck bis zur guten Verbindung mit der verzinkten Unterlage erhitzt wird. Die poröse Metallschicht besteht aus Bronze.

Den Gegenstand des USAP. 1642347 (1927) von H. M. Williams bildet die Herstellung einer porösen Metallegierung, die aus 90 Teilen Cu, 10 Teilen Zn und 2—8 Teilen eines Füllmaterials besteht. Nach dem sorgfältigen Mischen wird die Mischung in die Form gebracht und unter einem Druck von ungefähr 75000 bis 80000 lbs/Quadratzoll in die gewünschte Form gepreßt, in einen Ofen eingesetzt und auf eine Temperatur von etwa 1350° C durch ungefähr 5 Stunden und nicht oxydierenden Bedingungen erhitzt. Der geformte Gegenstand wird dann ohne Zutritt von Luft und nach dem Erkalten in die Endgestalt übergeführt.

Im USAP. 1775358 von W. H. Smiths (1930) ist ein Verfahren zur Bildung von Gegenständen aus Eisenlegierungen beschrieben, das darin besteht, daß fein verteiltes Fe mit Kohle derart gemischt wird, daß die Dichte der Mischung an jedem beliebigen Punkt des Teiles beliebig eingestellt wird, worauf dann der Gegenstand einer Druck- und Hitzebehandlung unterworfen wird, so daß ein Gegenstand mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt erhalten wird.

Das USAP. 1815790 von K. Marx, Hermann Behncke und Hans Zobel (1931) betrifft ein Verfahren der Herstellung von fein verteilten Metallen, die als Katalysatoren verwendet werden sollen. Es besteht darin, daß eine reduzierbare Verbindung des Katalysatormetall in Gegenwart eines fein verteilten Metalles der Gruppe derselben Metalle, z. B. aus Ni und Cu mit Wasserstoff unter Druck bei Temperaturen um 100° reduziert wird. Beispielsweise wird eine Mischung von 140 Teilen von Kieselgur und Kupferkarbonat mit 21,2 Teilen Cu und 2 Teilen fein verteiltem Ni in einem Autoklaven unter Umrühren unter einem Wasserstoffdruck von 40 Atmosphären erhitzt.

Im USAP. 1826456 von G. J. Comstock (1931) ist eine gesinterte Mischung von fein verteiltem verglastem Zirkonoxyd beschrieben, die in einer Masse von Ni eingebettet ist. Das Zirkonoxyd macht mindestens 80—95 Proz. der Masse aus. Das Metall dient nur als Bindemittel für das Zirkonoxyd, welches für Schleifzwecke verwendet werden soll.

Nach einem Vorschlage von R. R. Walter im USAP. 1856607 (1932) werden gesinterte Legierungen aus kugelförmigen Metallen in der Weise hergestellt, daß ein Metallpulver mit einem pflanzlichen Öl, das ungesättigte Fettsäuren enthält, vermischt, diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur verpreßt, dann in warmer Luft zwecks Polymerisation und Oxydation stehen und dabei verfestigen gelassen wird, worauf man schließlich auf Sinterungstemperatur erhitzt.

Im USAP. 1893330 von Ch. L. Jones (1933) ist ein Verfahren zur Herstellung von durchdringlichen Metallen für Wärmeaustauscher beschrieben. In einer Form werden metallische Teilchen eingebettet, welche durch die Einwirkung eines magnetischen Feldes orientiert werden. Hierauf wird ein geschmolzenes Metall von niedrigerem Schmelzpunkt als dem Schmelzpunkt der Metallteilchen eingebracht, um die

Metallteilchen zu verkitten. Schließlich wird der Überschuß des geschmolzenen Metalles entfernt.

Den Gegenstand des USAP. 1904273 von N. L. Crowley (1933) bildet ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Metallgegenständen, das darin besteht, daß man ein Metall in Pulverform überführt, diese gepulverte Masse sodann der Einwirkung von Hitze unterhalb des Schmelzpunktes des Metalles unterwirft, diese Masse zur Verfestigung durch Düsen auspreßt und schließlich auf Sinterungstemperatur erhitzt. Als Bindemittel für das Metall wird eine Gummiarabikumlösung verwendet.

Gemäß dem USAP. 1916338 von Ch. F. Sherwood (1933) werden poröse Lager durch Zusammenpressen von gepulvertem Cu, gepulvertem Sn, Graphit mit einem flüchtigen Bindemittel zu einem Brikkett und Eintauchen dieses Brikketts in ein geschmolzenes Cyanidbad hergestellt. Das organische Bindemittel verflüchtigt sich bei niedrigerer Temperatur als der Schmelztemperatur des Zyanidbades.

Ein poröses Metall wird nach dem USAP. 1642348 von W. Williams (1927) aus fein verteiltem Cu, Sn und Zn und einem flüchtigen Flußmittel, eventuell auch noch Graphit und flüchtigen, die Porosität erhöhenden Stoffen durch Brikkettieren unter hohem Druck und Sintern hergestellt. Die porösen Metalle dienen zur Herstellung von Lagerschalen.

Nach einem Vorschlage von Ch. R. Short im USAP. 1922402 (1933) werden unter hohem Druck zusammengepreßte Brikketts von fein verteilten Metallen wie Cu, Sn und Zn wie folgt gesintert: Die Brikketts werden auf eine bestimmte Temperatur über der Sinterungstemperatur rasch erhitzt und unmittelbar darauf in die Sinterzone eingeführt, wo sie auf Sintertemperatur bis zur völligen Sinterung erhitzt werden.

Im USAP. 1947938 (1934) von E. Hey ist ein Verfahren zur Beeinflussung der Geschwindigkeit des Ausfällens eines Metalles durch ein anderes auf Grund des Spannungsunterschiedes in den Normalpotentialen, beispielsweise von Sn durch Zn in schwammförmiger Form beschrieben, wobei das Ausmaß der Fällungsgeschwindigkeit durch die Säurekonzentration der Metalllösung geregelt wird. Der Sn-Schwamm wird sodann mit Wasser ausgewaschen und mit Vaseline und Harzen zur Bildung eines Lötmittels gemischt.

Nach dem USAP. 1958740 (1934) von W. G. Calkins und A. J. Langhammer werden gepulvertes Sn, gepulvertes Cu, gepulverter Graphit und gepulverter Borax miteinander vermischt, diese Mischung in Brikkettform übergeführt und das Brikkett in reduzierender Atmosphäre zur Bildung einer harten porösen Masse erhitzt. Durch Auflösung der Oxyde in der Borsäure wird eine innige Verbindung der Metallpulverteilchen bewirkt.

Von P. Schwarzkopf wurde im USAP. 2030229 ein Verfahren zur Herstellung von geformten Körpern aus agglomerierten Metallen vorgeschlagen, die aus folgenden Gruppen bestehen: W, Mo und Ta einerseits und wenigstens ein Metall der zweiten Gruppe wie Ag, Ni, Co oder Fe andererseits. Die Herstellung wird in der Weise vorgenommen, das man ein Metall der ersten Gruppe in gepulverter Form auf Sinterungstemperatur

erhitzt, das Metall sodann pulvert und mit einem Metall der zweiten Gruppe vermischt, worauf diese Mischung bei einer Erhitzungstemperatur unterhalb des Sinterungspunktes der ersten Gruppe erhitzt wird. W, Mo, Ta sind in einer Menge von 10—94 Proz. in der Mischung vorhanden.

Gemäß dem USAP. 2042635 (1936) von E. L. Schellens wird fein verteiltes Fe-Pulver und Cu-Pulver, wobei das Cu-Pulver nur in solchen Mengen vorhanden ist, daß es dünne Filme auf den Eisenteilchen bilden kann, mit einem viskosen Bindemittel wie Pyroxilin zu einer pastenförmigen Masse vermischt, in die gewünschte Form gebracht und dann wenigstens bis zum Schmelzpunkt des Bindemetalles in reduzierender Atmosphäre erhitzt.

Den Gegenstand des USAP. 2082126 (1937) von R. Schulz bildet ein Verfahren zur Herstellung poröser Metallkörper durch Mischen von Kupferpulver größerer Teilchengröße mit Kupferpulver kleinerer Korngröße und Erhitzen dieser Mischung bis zur Sinterungstemperatur. Das Kupferpulver wird durch Reduktion von Kupferoxyd hergestellt, aus welchem durch verschiedenen langes Sintern die beiden Kupferpulver der verschiedenen Teilchengrößen erzeugt werden.

Gemäß dem Vorschlage von Ch. F. Sherwood im USAP. 2065618 (1936) werden Lagermetalle aus reinem Fe in der Weise hergestellt, daß Fe-Oxyd fein verteilt wird, eine geringe Menge von Kohlenstoff zugemischt und die Mischung mit einem Bindemittel in Brikkettform übergeführt wird. Diese Mischung wird dann in Gegenwart eines reduzierenden Mittels auf Sinterungstemperatur erhitzt. Man erhält eine poröse Masse aus Fe, die als Lager verwendet wird.

Im USAP. 2074185 (1937) von A. J. Langhammer und W. G. Calkins ist ein Verfahren zur Hitzebehandlung und Imprägnierung von zusammengesetzten porösen Metallkörpern beschrieben, wonach man in einer nicht oxydierenden Atmosphäre eine zusammenhängende Masse von fein verteiltem Fe und einem leichter schmelzenden Metall auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Fe und über dem Schmelzpunkt des leichter schmelzenden Metalles erhitzt, um die Masse zu sintern. Hierauf wird der Körper, ohne mit oxydierender Atmosphäre in Berührung zu kommen, abgekühlt, dann in einer nicht oxydierenden Atmosphäre nochmals erhitzt und in ein Schmiermittel eingetaucht, um die Zwischenräume des Körpers mit Schmiermittel auszufüllen, ohne daß der Körper mit der oxydierenden Atmosphäre in Berührung gekommen wäre.

Das Verfahren der USAP. 2097671 (1937) von R. P. Koehring ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Herstellung fester poröser Lagerkörper Zinkstearatpulver mit Metallpulvern wie Kupfer- und Zinnpulver und Graphit innig vermischt, diese Mischung in einer Form unter Druck in ein Brikkett überführt wird und sodann ohne Druck zur Zersetzung des Zinkstearats erhitzt wird. Dadurch entstehen Hohlräume im Metallkörper. Schließlich wird das Erhitzen solange und auf eine solche Temperatur fortgesetzt, daß die Metallteilchen zusammenbacken und eine feste poröse Struktur annehmen.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1,
Linnéstraße 2

Anschrift für Anmeldungen und
Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbr-
ring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2



Anschrift für Zahlung von Mit-
gliedsbeiträgen:

Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl.,
Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

August 1939

1. Vorsitzender:

Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende:

Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister:

Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer:

Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied

der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden

teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge

betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck

der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu - Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Juni-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift“ vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu - Anmeldungen

Durch H. R. Kruyt und H. Erbring:
de Bruyn, Dr. H., Geleen (Holland), Molenstr. 25.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:
Scott Blair, Prof. Dr. G. W., University of Reading,
The National Institute for Research in Dairying,
Shinfield, Reading (England).

Tagesnachrichten

Basel. Prof. Dr. Fr. Fichter-Bernoulli beging am 6. Juli seinen 70. Geburtstag.

Berlin. Prof. P. A. Thiessen, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische und Elektrochemie, wurde zum ordentlichen Mitglied der Preussischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Prof. Dr. A. Butenandt, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biochemie, Berlin-Dahlem, und Prof. Dr. A. Kühn, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biologie, Berlin-Dahlem, wurden zu ordentlichen Mitgliedern der Preussischen Akademie der Wissenschaften in Berlin gewählt.

Dr. C. Krauch, der Bevollmächtigte von Generalfeldmarschall Göring für Sonderfragen der chemischen Erzeugung, wurde zum Honorar-Professor an der Universität Berlin ernannt.

Prof. Dr. Otto Lemmermann, emer. o. Prof. für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, Landwirtschaftliche Hochschule Berlin, vollendete sein 70. Lebensjahr.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Berlin. Dr. Walter Rimarski, Präsident der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, wurde anlässlich seines 65. Geburtstages der Titel Professor verliehen.

Dr. E. Ruska, Berlin, wurde anlässlich des 25-jährigen Jubiläums der Universität Frankfurt der Senckenberg-Preis von der Dr.-Senckenbergischen Stiftung in Höhe von RM 4000.- für seine Verdienste um die Förderung der Elektronenmikroskopie verliehen.

Prof. Dr. J. Stark, bisheriger Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Berlin, der vor kurzem wegen Erreichung der Altersgrenze in den Ruhestand trat, wurde die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen.

Die 10. Versammlung der Internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe (I. C.) und die 3. Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung (DGF.) finden vom 10.—16. September 1939 in Berlin statt. Schirmherr: Reichsminister für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung Rust. Präsident: Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Universität Münster, Vorsitz der DGF. — Das ausführliche Tagungsprogramm ist erschienen und von Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster i. Westfalen, Piusallee 7, erhältlich.

Bonn. Dr. Alexander Pflüger, emer. o. Prof. der Physik an der Universität, vollendete sein 70. Lebensjahr.

Braunschweig. Dr.-Ing. Karl Brohm wurde beauftragt, an der Technischen Hochschule u. a. die „Chemie des Wassers und Abwassers“ in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Budapest. Dr. Zoltan Szabo habilitierte sich an der Universität Budapest für „Chemische Mechanik“.

Prof. Dr. Varga, o. Prof. für chemische Technologie an der Universität, wurde zum Industrieminister ernannt.

Cambridge. The Faraday Society, London, hält ihre diesjährige Generaldiskussion in Cambridge vom 25.—27. September ab. Hauptthema: „The Electric Double Layer“. General Introduction: Prof. E. K. Rideal, Cambridge. Teil I: Experimental Methods of Investigating the electric Double Layer. Teil II: Theoretical Treatment of the Double Layer and its Implications. Teil III: The Role of the Double Layer in Technical Practice and in Biological Problems. — Teilnahmebedingungen durch den Geschäftsführer der Faraday Society, G. S. W. Marlow, South Square 13, Gray's Inn., London WC 1.

Erlangen. Geheimrat Prof. Dr. M. Busch, emer. o. Prof. für pharmazeutische und technische Chemie, feierte sein 50-jähriges Doktorjubiläum.

Frankfurt a. M. Dr. P. Wulff, bisher Dozent und Assistent an der Universität München, wurde als Dozent für das Fach „Physikalisch-chemische Betriebskontrolle“ an der Universität Frankfurt a. M. bestätigt.

Hamburg. Prof. Dr. Otto Schumm, Leiter der Physiologisch-Chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts in Hamburg, vollendete sein 65. Lebensjahr.

Heidelberg. Geheimrat Prof. Dr. Carl Bosch, Präsident der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, wurde der Goethe-Preis des Jahres 1939 verliehen. Am 27. August beging Geheimrat Bosch seinen 65. Geburtstag.

Jena. Die Medizinisch-Naturwissenschaftliche Gesellschaft verlieh Prof. Dr. Werner Heisenberg, Leipzig, die Goldene Gedenkmünze; Prof. Dr. Ernst Späth, Wien und Prof. Dr. Carl Wagner, Darmstadt die Silberne Gedenkmünze, und Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster, die Bronzene Gedenkmünze.

Dr. Walter Dahlke, Assistent am Physikalischen Institut der Universität Berlin, wurde in der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Jena zur Habilitation zugelassen.

o. Prof. Dr. Wilhelm Schneider, Abteilungsleiter des Chemischen Laboratoriums der Universität, starb im 57. Lebensjahre.

Köln. Prof. Dr. August Darapsky, Ordinarius der Chemie, wurde wegen Erreichung der Altersgrenze emeritiert.

Königsberg. Dozent Dr. phil. Fritz Sauter wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für theoretische Physik übertragen.

München. Prof. Dr. Hans Hofer, der ehemalige Extraordinarius der Technischen Hochschule München, ist im Alter von 76 Jahren gestorben. 1896 habilitierte er sich für Elektrochemie und wurde 1907 zum a. o. Professor ernannt. 1915 erhielt er den neugeschaffenen Lehrstuhl für physikalische Chemie, Elektrochemie und Gasanalyse. 1934 erfolgte seine Emeritierung wegen Erreichung der Altersgrenze.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. Manchot, emer. o. Prof. der anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule, vollendete am 5. August 1939 sein 70. Lebensjahr.

Neapel. Prof. Dr. F. Giordani, Prof. der allgemeinen Chemie an der Universität Neapel, wurde zum Ehrendoktor der Universität Frankfurt a. M. ernannt.

Salzburg. Die Hauptversammlung der Dechema findet anlässlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker in Salzburg am 22. September 1939 statt.

Tübingen. Dr. phil. habil. Carl Martius wurde zum Dozenten für Physiologische Chemie an der Universität ernannt.

Wiesbaden. Dr. Karl Schroeder, früherer langjähriger Abteilungsvorsteher am Chemischen Laboratorium Fresenius, Wiesbaden, ist am 10. August im 73. Lebensjahr verstorben.



Verlangen Sie Liste Filii 5

Membranfilter

nach Prof. Zsigmondy, in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Filtration · Elektrofiltration

Dialyse · Elektrodialyse

Osmose · Elektroosmose

JENA^{er} GLAS



Ubbelohde-Viskosimeter
mit hängendem Kugelniveau
ein neues Kapillar-Viskosimeter

Sehr einfache Handhabung
Hohe Meßgenauigkeit ($\pm 0,1\%$)

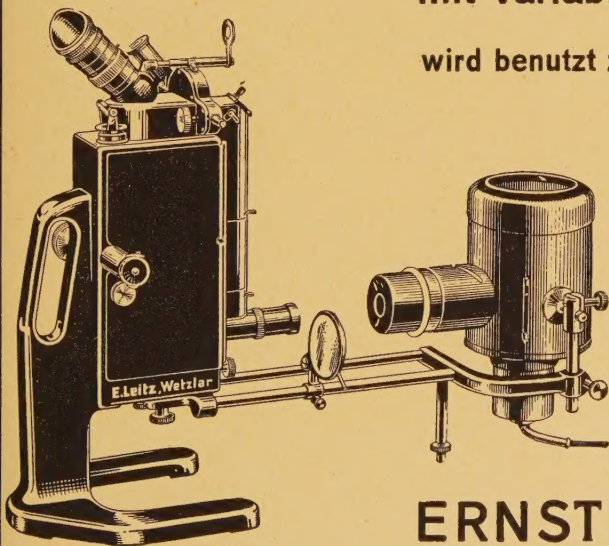


Verlangen Sie Druckschrift 5817 und ausführliche Beschreibung 5818 vom
JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Leitz LEIFO-Photometer mit variabler Schichtdicke

wird benutzt zu:

1. Extinktionsmessungen
2. Konzentrationsbestimmungen in der Kolorimetrie und Nephelometrie
3. p_H -Messungen
4. Glanzmessungen an Papier und ähnlichen Objekten
5. Messungen der Lichtdurchlässigkeit an festen Körpern
6. Schwärzungsmessungen an photographischen Schichten
7. Dreifarbenanalyse an festen und flüssigen Objekten in Aufsicht und Durchsicht



Verlangen Sie unsere Druckschriften

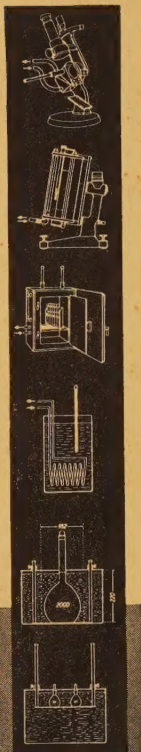
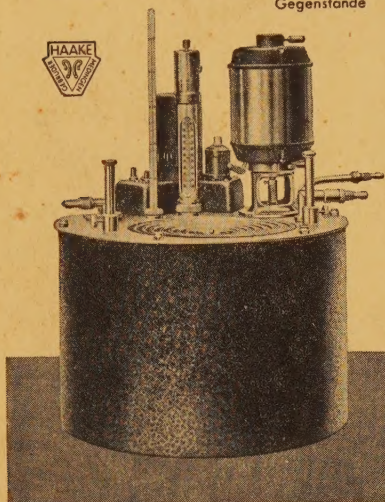
ERNST LEITZ, WETZLAR

Ultra-Thermostat

nach Höppler

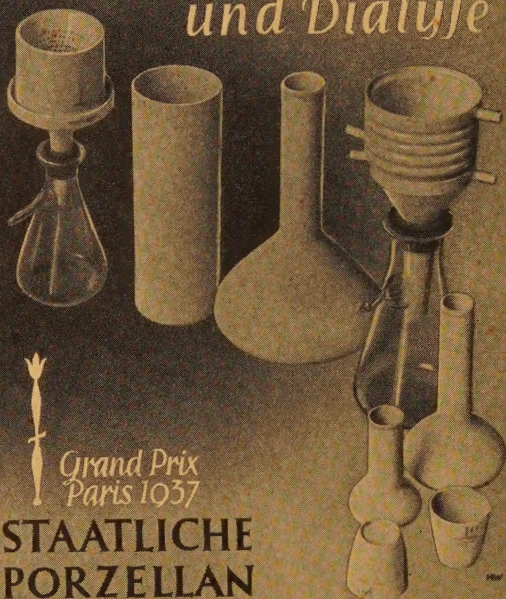
Temperatur-Konstanz $\pm 0,005^\circ$

für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände



Gebr. Haake, Medingen bei Dresden
Zur Achema IX Frankfurt a. M. - 28. 6. - 7. 7. 1940 - in Halle 1

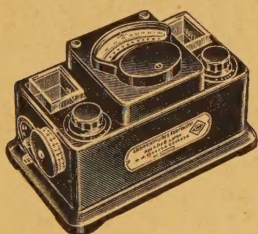
Geräte für Filtration und Dialyse



Grand Prix
Paris 1937

**STAATLICHE
PORZELLAN
MANUFAKTUR BERLIN**

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode. Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper. Reagensglaseinsatz für Serienmessungen. Zusatzgerät für Spektrallampen. Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14-18
Fernruf: 85 08 88



Kinetik der Phasenbildung

Von Dr. **Max Volmer**

o. Professor u. Vorsteher des Instituts f. physikalische Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule Berlin

XII, 220 S., mit 61 Abb. u. 15 Tab. im Text. (1939) Preis RM 19.—, in Leinen geb. RM 20.—

Die chemische Reaktion, Bd. IV

Herausgegeben von Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig

Lehrbuch der organischen Chemie

Von Dr. **Wolfgang Langenbeck**

o. Prof. a. D. Universität Greifswald

XIV, 537 Seiten, mit 5 Abbildungen (1938)
Preis geb. RM 15.—

Ein Lehrbuch der organischen Chemie, das eine neue, von der herkömmlichen abweichende Einteilung aufweist, die außerordentlich glücklich gewählt ist. . . .

Das Buch wird dem Studenten von großem Nutzen sein, aber auch der fertige Chemiker, der sich einen Überblick über Spezialgebiete verschaffen will, wird hier in prägnanter Form finden, was er sucht.

Oesterreichische Chemiker-Zeitung

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

Diesem Heft liegen 2 Prospekte der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-BI., bei: 1. Albers-Schönberg, Hochfrequenz-Keramik; 2. Beythien, Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker, 2. Aufl.